

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Desenvolvimento e caracterização reológica de potenciais materiais de referência não newtonianos

Joana Inês Bastos Gavina

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por:
Professor Doutor Fernando Santos

“Panta rhei”
Heraclitus

Esta dissertação de mestrado foi realizada no Instituto Português de Qualidade (IPQ) juntamente com o Centro de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Agradecimentos

A concretização da presente dissertação não seria possível sem a ajuda e o apoio de todas as pessoas que me acompanharam e sempre me apoiaram neste caminho académico.

Em primeiro lugar, um enorme obrigada à querida e amiga orientadora Andreia Furtado por me ter acompanhado, apoiado e ajudado em todos os momentos e ter permitido a concretização de diversas etapas que acompanharam este percurso. Transmitiu-me parte do seu enorme conhecimento científico, ajudando-me na minha evolução como cientista e pessoa. Queria também agradecer ao Jorge Pereira pela constante disponibilidade em ajudar e em me acompanhar em todos os momentos. Obrigada, também, ao senhor Luís Ribeiro por me facilitar o trabalho com o reómetro através dos seus conhecimentos em programação que foram aplicados neste percurso. Queria também agradecer ao doutor João Alves por permitir fazer o estágio e respetiva dissertação no IPQ.

Muito obrigada ao professor Fernando Santos pela sua disponibilidade e importante orientação na minha dissertação e à professora Maria José Lourenço pelo cuidado na seleção dos estágios e por sugerir realizar o trabalho numa área interessantíssima e numa instituição que tanto me ensinou.

Não poderia deixar de agradecer aos amigos que adquiri nesta jornada, à Adelaide, pelos conselhos, histórias, pequenos-almoços e almoços, à Rita, Raquel Quendera e à Florbela pelos momentos passados à hora de almoço.

Aos meus amigos e colegas Andreia e Miguel pelos muito divertidos momentos e pela paciência e companheirismos nos momentos de stress.

Um especial agradecimento ao João, o meu namorado, pelo apoio, incentivo e compreensão.

E por fim, um obrigado sem igual pelo apoio e compreensão dos meus pais que sem eles esta etapa não seria possível.

Resumo

O estudo reológico de materiais é de grande interesse e de elevada importância para a indústria. Existe um vasto estudo sobre materiais newtonianos havendo inclusive materiais de referência certificados (MRC). O mesmo não se aplica aos materiais não-newtonianos, que, apesar de existirem artigos científicos a abordarem o assunto, a informação existente não é suficiente de forma a existirem conclusões suficientes para a compreensão do seu comportamento reológico, bem como, para a produção de um material de referência não-newtoniano.

A presente dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento e caracterização reológica de potenciais materiais de referência não-newtonianos, utilizando um reómetro do tipo Searle MARS III, Thermo Scientific) do Laboratório das Propriedades dos Líquidos do Instituto Português de Qualidade (IPQ).

Iniciou-se o estudo reológico de MRC e verificou-se que os valores de viscosidade tabelados se afastavam dos valores medidos pelo reómetro. Tendo em conta a importância da temperatura nesta variável procedeu-se à calibração direta e indireta do reómetro.

Tendo a calibração da temperatura concretizada estudaram-se quatro candidatos a MRC: três soluções aquosas (de álcool polivinílico e borato de sódio, de amido e de celulose).

De forma estudar o seu comportamento reológico foram efetuados testes dinâmicos. Para cada candidato a CRM realizou-se o teste de amplitude com controlo de deformação 0,01% a 100%, com uma frequência de 1,596 Hz, com recolha de informação em 20 pontos a uma temperatura de 20 °C. Com pré-seleção da deformação de corte aplicou-se esse valor nos testes de frequência variando a frequência angular (ω) de 100 rad/s a 0,01 rad/s.

As soluções aquosas de álcool polivinílico e borato de sódio apresentaram um comportamento inicial viscoso ($G'' > G'$) e depois um comportamento elástico ($G' > G''$) (reopessante). As soluções aquosas de amido inicialmente têm um comportamento elástico ($G' > G''$) e depois viscoso ($G'' > G'$) (reofluidificante). As soluções de celulose têm um comportamento permanentemente viscoso ($G'' > G'$) nas soluções menos concentradas (0,005 e 0,01 g/ml) e para a solução mais concentrada (0,015 g/ml) temos inicialmente um comportamento viscoso, no entanto após o ponto de cedência passamos a ter uma solução com comportamento maioritariamente elástico.

As soluções de aquosas de álcool polivinílico e borato de sódio, cuja concentração de borato de sódio era superior e a dispersão de amido a 54% foram selecionadas para o estudo de estabilidade de forma a perceber a sua possível aplicação para MRC. Foram feitas medições recorrendo a teste oscilatórios conforme os já explicados ao longo de 56 dias.

Foi aplicado o teste de estabilidade para auxiliar nas conclusões. Após a análise dos resultados verificou-se que nenhuma das soluções apresentou estabilidade suficiente para ser considerada um material de referência certificado.

Palavras-chave: Reologia, não-newtoniano, material de referência certificado, testes oscilatórios

Abstract

The rheological study of materials is very important for the industry. There is a vast study of Newtonian materials including certified reference materials. The same does not apply to non-Newtonian materials which, although there are scientific papers addressing the subject matter, the existing information is not sufficient so that there are conclusions for the understanding of their rheological behavior, as well as for the production of a non-Newtonian reference material.

The aim of the present dissertation was to develop and characterize rheological potential of non-Newtonian reference materials using the HAAKE TM MARS- Thermo Fisher Scientific Rheometer installed in the Liquid Property Laboratory (LPL) at the Portuguese Quality Institute IPQ).

The rheological study of certified reference materials (MRC) was started and it was verified that the tabulated viscosity values deviated from the values measured by the rheometer. Considering the importance of the temperature in this variable, the HAAKE MARS rheometer was calibrated directly and indirectly.

After calibration of the temperature, four potential candidates for certified reference material were studied. Three aqueous solutions, polyvinyl alcohol and sodium borate, potato starch and cellulose.

In order to study its rheological behavior oscillatory tests were applied. The amplitude test was performed with 0.01% to 100% deformation control at a frequency of 1,596 Hz, with information collection at 20 points at a temperature of 20 ° C. With pre-selection of the strain rate, this value was applied in the frequency tests varying the angular frequency (ω) of 100 rad / s to 0f, 01 rad / s.

The aqueous solutions of polyvinyl alcohol and sodium borate showed an initial viscous behavior ($G'' > G'$) and then an elastic behavior ($G' > G''$) (resospessant). Aqueous solutions of starch initially have an elastic behavior ($G' > G''$) and then viscous ($G'' > G'$) (reofluidifying). The cellulose solutions have a permanently viscous ($G'' > G'$) behavior in the less concentrated solutions (0.005 and 0.01 g / ml) and for the more concentrated solution (0.015 g / ml) initially we have a viscous behavior in However, after the point of yield, we started to have a solution with mostly elastic behavior.

The aqueous solutions of polyvinyl alcohol and sodium borate, whose sodium borate concentration was higher, and the 54% starch dispersion were selected for the stability study in order to understand its possible application to MRC. Measurements were made using oscillatory tests as explained above for 56 days.

The stability test was applied to aid in the conclusions. After analysing the results, it was found that none of the solutions had sufficient stability to be considered a certified reference material.

Keywords: Rheology, non-Newtonian, certified reference material, oscillatory tests

Índice

Capítulo 1 -Introdução	1
1.1. Metrologia	2
1.1.1. Sistema internacional de unidades	2
1.1.3. Objetivos, Motivo e Importância no Mercado Atual.....	2
1.2. Qualidade em Portugal	3
1.2.1. Sistema Português da Qualidade	3
1.2.2. Instituto Português da Qualidade	3
1.3. Metrologia	3
1.3.1. Categorias da Metrologia	4
1.3.2. Metrologia em Portugal.....	4
1.3.3. Laboratório de Propriedades dos Líquidos.....	5
1.4. Reologia e Reometria	5
1.4.1. Deformações dos materiais	6
1.4.2. Viscosidade	7
1.4.2.1. Viscosidade Dinâmica.....	7
1.4.2.2. Viscosidade Cinemática	8
1.4.2.3. Viscosidade Relativa	8
1.4.2.4. Viscosidade Aparente.....	8
1.4.3. Comportamento reológico dos materiais.....	8
1.4.4. Material newtoniano.....	10
1.4.5. Material não-newtoniano.....	10
1.4.5.1. Viscoelásticos.....	11
1.4.5.2. Escoamento independente do tempo	11
1.4.5.2.1. Plástico ou Plásticos de Bingham.....	11
1.4.5.2.2. Reofluidificante (Pseudoplástico)	11
1.4.5.2.3. Reoespessante (dilatante)	12
1.4.5.3. Dependente do tempo.....	12
1.4.6. Métodos de Medição da Viscosidade.....	13
1.4.6.1. Testes a taxa ou tensão de corte constante	13
1.4.6.2. Testes a taxa ou tensão de corte variável	14
1.4.7. Testes reológicos.....	15
1.4.7.1. Teste Rotacional	15
1.4.7.2. Testes dinâmicos	16
1.4.7.2.1. Varrimento em amplitude.....	16
1.4.7.2.2. Varrimento em frequência.....	17
1.4.8. Calibração de Reómetros	18

1.4.8.1.	Rastreabilidade	18
1.4.8.2.	Calibração de viscosímetros rotacionais e reômetros.....	19
1.4.8.3.	Método direto	19
1.4.8.4.	Método indireto	19
1.4.9.	Materiais de referência certificados	20
Capítulo 2 Materiais e Métodos		22
2.	Materiais e métodos	23
2.1.	Materiais.....	23
2.1.1.	Constituição do reómetro	23
2.1.1.1.	Geometrias de medição	23
2.1.1.2.	Cone-Prato (CP)	23
2.1.1.3.	Prato-Prato (PP).....	24
2.1.1.4.	Cilindro-concêntrico (CC).....	24
2.1.2.	Reómetro HAAKE MARS (III)	25
2.2.	Métodos.....	26
2.2.1.	Calibração do reómetro	26
2.2.1.1.	Ajuste da Inércia.....	26
2.2.1.2.	Calibração da indicação de temperatura.....	26
2.2.1.2.1.	Calibração direta	26
2.2.1.2.2.	Calibração Indireta	27
2.2.2.	Candidatos a materiais não-newtonianos	28
2.2.2.1.	Escolha e preparação	28
2.2.2.1.1.	Caraterização reológica	28
2.2.2.1.1.1.	Testes oscilatórios	28
2.2.2.1.2.	Soluções aquosas.....	28
2.2.2.1.3.	Soluções aquosas de álcool polivinílico e borato de sódio.....	28
2.2.2.1.4.	Soluções aquosas de Hidroxietilcelulose	29
2.2.2.1.5.	Soluções aquosas de amido	30
2.2.2.1.6.	Soluções não-aquosas.....	31
2.2.2.1.6.1.	Solução de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene em ciclohexano	31
Capítulo 3 .Resultados		33
3.	Resultados	34
3.1.	Inércia.....	34
3.2.	Temperatura	34
3.3.	Calibração direta	35
3.4.	Comparação dos resultados após a calibração direta e indireta da temperatura.....	38
3.5.	Estudo da potencial capacidade para materiais de referência certificado	39

3.5.1.	Soluções aquosas.....	39
3.5.1.1.	Soluções aquosas de álcool polivinílico e de borato de sódio.....	39
3.5.1.1.1.	Estudo da estabilidade em função do tempo	42
3.5.1.1.2.	Comparação e conclusões dos resultados das soluções de PVAl e borato de sódio..	45
3.5.1.2.	Soluções aquosas de celulose.....	46
3.5.1.2.1.	Comparação e conclusões dos resultados das soluções de celulose.....	47
3.5.1.3.	Soluções aquosas de amido de batata.....	49
2.2.2.2.	Controlo da degradação ao longo do tempo	50
3.5.1.3.1.1.	Estudo da potencial capacidade para Materiais de referência certificado	52
3.5.1.3.2.	Comparação e conclusões dos resultados das soluções de amido	52
3.5.2.	Não solúveis em aquosas.....	54
3.5.2.1.	Solução de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene (PBP) e ciclohexano	54
3.5.2.1.1.	Conclusões dos resultados das soluções de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene	55
Capítulo 4	-Preocupações ambientais e custos do trabalho.....	56
Capítulo 5	-Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros	58
Capítulo 6	-Bibliografia	62
Anexos.....		I
Anexo I	- Boletim de Análise do Borato de Sódio.....	II
Anexo II	- Os requisitos de um material passível de ser utilizado como solvente	III

Índice de Tabelas

Tabela 1-1 - Parâmetros definidos no reômetro e os obtidos durante um teste rotacional.....	15
Tabela 2-1 - Características da geometria cone-prato (CP) segundo a norma ISO 2884-1	24
Tabela 2-2 - Parâmetros escolhidos para cada teste de calibração em temperatura em modo indireto, realizados em dias diferentes, com o óleo de referência APN 415 (Paragon Scientific).	26
Tabela 2-3 - Composição das soluções aquosas de álcool polivinílico e borato de sódio testadas	29
Tabela 2-4 - Composição das soluções de hidroxietilcelulose testadas e condições utilizadas para a sua preparação.....	29
Tabela 2-5 - Composição das soluções aquosas de amido testadas e condições utilizadas para a sua preparação.....	30
Tabela 3-1- Erros médios relativos em temperatura, δt , obtidos durante a calibração utilizando termômetro resistência de platina (PRT) de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o <i>default</i> 1 do reômetro, assumindo que as correções da temperatura atribuídas anteriormente quando apagadas e substituídas seriam eliminadas do sistema do reômetro Para medições realizadas em dias diferentes e num intervalo de temperatura entre 20 °C e 50 °C, com o óleo de referência 10 000 AW (DKD) e a geometria PP.....	35
Tabela 3-2- Erros médios relativos em temperatura obtidos durante a calibração utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o <i>default</i> 1 do reômetro Para medições realizadas em dias diferentes e no intervalo de temperatura de [20 60]°C, com o óleo de referência 10 000 AW (DKD) e a geometria PP.	36
Tabela 3-3 Erros médios relativos em temperatura obtidos durante a calibração direta utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o <i>default</i> 1 para o intervalo de temperatura de [20; 40]°C e o <i>default</i> 2 para intervalo de temperatura de [40 °C; 60] °C do reômetro, assumindo que as correções da temperatura atribuídas anteriormente quando apagadas e substituídas, são eliminadas do sistema do reômetro. As medições foram realizadas com o óleo de referência 10 000 AW (DKD) e a geometria PP.....	37
Tabela 3-4- Erros médios relativos em temperatura obtidos durante a calibração direta utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o <i>default</i> 1 para o intervalo de temperatura de [20; 40]°C e o <i>default</i> 2 para intervalo de temperatura de [40 °C; 60] °C. As medições foram realizadas com o óleo de referência APN 26 e as geometrias CP e CC.	38
Tabela 3-5- Valores obtidos na aplicação do teste de estabilidade na solução de BORAX durante 56 dias	45
Tabela 3-6 - Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções de álcool polivinílico (PVA) e de borato de sódio (Borax), nos testes oscilatórios de varrimento de amplitude e nos testes de varrimento de frequência.	46
Tabela 3-7 - Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções aquosas de hidroxietilcelulose no teste de amplitude e teste de frequência.	48
Tabela 3-8 - Valores obtidos na aplicação do teste de estabilidade para a solução aquosa de amido a 54%	52
Tabela 3-9 - Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções aquosas de celulose no teste de amplitude.	53
Tabela 3-10- Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções aquosas de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene (PBP)e ciclohexano no teste de amplitude e teste de frequência.	55
Tabela 4-1- Estimativa dos custos relacionados com o trabalho desenvolvido.....	57
Tabela 1 - Propriedades físicas dos materiais a utilizar como solvente.....	III

Índice de Figuras

Figura 1-1 - Tipos de deformação ocorridas por aplicação de uma Força, F .	6
Figura 1-2 – Comportamento elástico de um sólido, de espessura, h , em reposta a uma tensão de corte, τ , ocasionada por uma força tangencial, F , na área superficial, A , levando a uma deformação angular reversível. Comportamento viscoso ideal de um filme de líquido, de espessura, h , em resposta a uma tensão de corte, τ , ocasionada por uma força, F , na área superficial, A , levando a uma deformação continuamente crescente, i.e.. a um escoamento, γ , constante (Adaptado de: Figura & Teixeira, 2007) (Anton Paar).	7
Figura 1-3 - Tipos de materiais (Mezger T. G., 2014).	9
Figura 1-4 - Classificação do comportamento reológico de fluidos (adaptada de: Ludger & Teixeira, 2007).	9
Figura 1-5 – Curvas de um fluido com comportamento newtoniano em função da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$. A: Curva de viscosidade mostrando a independência da viscosidade, η , da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$; B: Curva de escoamento mostrando a relação linear entre a tensão de corte, τ , e a taxa de deformação, $\dot{\gamma}$.	10
Figura 1-6 – Exemplo de suspensões coloidais de partículas com flexibilidade e formas diversas que podem formar entre si ligações temporárias ou, estruturas internas mais ou menos complexas chegando ao estabelecimento de redes mais ou menos organizadas em forma de emulsão ou gel (Paroline, 2016).	10
Figura 1-7 - Curva de viscosidade em função da taxa de corte de um fluido reofluidificante (Mezger T. G., 2014).	12
Figura 1-8 – Curvas de escoamento (tensão de corte, τ , em função da taxa de corte, $\dot{\gamma}$). A: representação esquemática da viscosidade, η , com o tempo, t , a velocidade de deformação constante; B: de um fluido tixotrópico e de um fluido antitixotrópico. (Fontes: A - Figura & Teixeira, 2007; B - Morais <i>et al.</i> , 2001).	13
Figura 1-9- Movimento Rotacional (Mezger T. , 2015).	15
Figura 1-10- Curva de escoamento obtida pelos diversos pontos resultantes dos testes de rotação com controlo da taxa de corte e da tensão de corte (Mezger T. , 2015).	15
Figura 1-11- A: Curva sinusoidal de um material idealmente viscoso; B: Curva sinusoidal de um material idealmente elástico; C: Curva sinusoidal de um material sem comportamento ideal. ...	16
Figura 1-12- Representação gráfica exemplificativa de um teste de varrimento em amplitude (com tensão controlada) onde se pode ver umaumento da amplitude da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, em cinco etapas ao longo do tempo, t . Neste tipo de teste a frequência é mantida constante em todos os cinco pontos de medição.	17
Figura 2-1 – I: Imagem do reómetro HAAKE MARS III da Thermo Scientific (A: Cabeça do reómetro; B: Base de medição e C: Painel de controlo; II: Esquema da cabeça do reómetro (corte frontal) (Thermo Fisher Scientific , 2015)	23
Figura 2-2 - Esquema da geometria cone-prato (ISO 2884-1, 1999)	24
Figura 2-3- Esquema da geometria prato-prato (Mezger T. G., 2014)	24
Figura 2-4 – Esquema da geometria cilindro concêntrico (Mezger T. G., 2014) e de outras geometrias possíveis (a), b) e c)) (NIST, 2001)	25
Figura 2-5- Esquema da montagem utilizado para a calibração direta.	27
Figura 3-1- Influência da inercia na viscosidade do óleo padrão APN26 utilizando a estrutura CC25DIN Ti, no teste de rotação com controlo da taxa de corte $10,0 \text{ s}^{-1}$, 10 medições com duração de 600 s para as temperaturas 20 °C; 25 °C; 40 °C; 50 °C; 60 °C, com estabilização térmica de 1800 s em cada intervalo. A- Teste de controlo taxa corte sem calibração da inércia. B- Teste de controlo da taxa corte com calibração da inércia.	34
Figura 3-2- Erro médios relativos da viscosidade (%) em função da temperatura (° C) num intervalo de temperaturas de [20, 50] °C. Total de cinco testes para o intervalo de temperatura	

indicado e 10 medições por temperatura. Os testes foram realizados em dias distintos com o óleo de referência APN415. O Controle da taxa de corte foi de 10 s^{-1} para todos os ensaios, com variação do tempo de medição em cada temperatura e do tempo de integração, utilizando geometria CP.....	35
Figura 3-3- Erros médios relativos em temperatura obtidos durante a calibração utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o <i>default 1</i> para o intervalo de temperatura de $[20; 40]^\circ\text{C}$ e o <i>default 2</i> para o intervalo de temperatura de $[40; 60]^\circ\text{C}$ do reômetro. As medições foram realizadas com o óleo de referência 10 000 AW (DKD) e a geometria PP.	37
Figura 3-4- Comparação dos erros médios relativos [%] em temperatura obtidos durante a calibração direta utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o <i>default 1</i> para o intervalo de temperatura de $[20; 40]^\circ\text{C}$ e o <i>default 2</i> para intervalo de temperatura de $[40; 60]^\circ\text{C}$. As medições foram realizadas com o óleo de referência APN 26 e as geometrias CP e CC.....	38
Figura 3-5- Teste de varrimento de amplitude a 20°C com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) no intervalo de $[0,01; 100] \%$ com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado nas soluções de álcool polivinílico e borato de sódio. G' modelo de recuperação (elástico) e G'' modelo irreversível (viscoso). Borax=PVA (solução de PVA a $0,040 \text{ g/ml}$ e Borax a $0,040 \text{ g/ml}$); Borax (PVAPVA a $0,042 \text{ g/ml}$ e Borax a $0,060 \text{ g/ml}$); PVA (Solução de PVAPVA a $0,080 \text{ g/ml}$ e Borax a $0,040 \text{ g/ml}$).	39
Figura 3-6- Representação gráfica da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, em função de $(\gamma_i - \gamma_{i-1})$, a aplicar no teste de frequência através da reta de regressão obtidos no teste de amplitude com $\dot{\gamma} 0,01 \%$ a 100%	40
Figura 3-7- Teste de varrimento de amplitude a 20°C no intervalo de taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) de $[0,01; 100] \%$ com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado nas soluções de PVA e Borax. Legenda: G' modelo de recuperação (elástico); G'' modelo irreversível (viscoso); τ tensão de deformação. Borax=PVA (solução de PVA a $0,040 \text{ g/ml}$ e Borax $0,040 \text{ g/ml}$); Borax (PVAPVA a $0,042 \text{ g/ml}$ e Borax a $0,060 \text{ g/ml}$); PVA (Solução de PVAPVA a $0,080 \text{ g/ml}$ e Borax a $0,040 \text{ g/ml}$).	41
Figura 3-8- Teste de varrimento de frequências a 20°C com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) constante de $0,1 \%$. No intervalo de frequência angular de $[100; 0,01] \text{ rad/s}$ aplicado nas soluções de PVA e Borax. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); f – frequência; Borax=PVA (solução de PVA ($0,040 \text{ g/ml}$) e Borax ($0,040 \text{ g/ml}$)); Borax (PVA ($0,042 \text{ g/ml}$) e Borax ($0,060 \text{ g/ml}$)); PVA (Solução de PVA ($0,080 \text{ g/ml}$) e Borax ($0,040 \text{ g/ml}$)).	42
Figura 3-9- Teste de amplitude a 20°C com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) no intervalo de $[0,01; 100] \%$ com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado na solução de solução de PVA a $0,042 \text{ g/ml}$ e Borax a $0,060 \text{ g/ml}$, em diferentes dias de forma a compreender a degradação da solução ao longo do tempo. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico) e G'' - modelo irreversível (viscoso).....	43
Figura 3-10- Teste de frequência a 20°C com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) constante de $0,1 \%$. No intervalo de frequência angular de $[100; 0,01] \text{ rad/s}$ aplicado na solução de PVA a $0,042 \text{ g/ml}$ e Borax a $0,060 \text{ g/ml}$, em diferentes dias de forma a compreender a degradação da solução ao longo do tempo. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); $ \eta^* $ - viscosidade complexa.	44
Figura 3-11- Reação química entre o PVA e Borax e conformação polimérica do produto final.	45
Figura 3-12- Teste de amplitude das soluções aquosas de hidroxietilcelulose ($0,005 \text{ g/ml}$, $0,01 \text{ g/ml}$ e $0,015 \text{ g/ml}$), a 20°C , com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) no intervalo de $[0,01; 100] \%$ e com uma frequência angular, ω , constante de 10 rad/s . Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico) e G'' - modelo irreversível (viscoso).....	46

Figura 3-13-Teste de frequência das soluções aquosas de hidroxietilcelulose (0,005 g/ml, 0,01 g/ml e 0,015 g/ml), a 20 °C, para a taxa de deformação, γ , constante de 1 %, no intervalo de frequência angular de [100; 0,01] rad/s.. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); f - frequência.....	47
Figura 3-14 - Estrutura da celulose (unidade de D-glicose ($\beta 1 \rightarrow 4$), distribuição da cadeia molecular de forma linear.	47
Figura 3-15- Teste de amplitude a 20 °C com taxa de deformação (γ) 0,01 % a 100 % com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado na solução PBP. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico) e G'' - modelo irreversível (viscoso).	54
Figura 3-16-Teste de frequência a 20 °C com taxa de deformação (γ) constante de 1 %. No intervalo de frequência angular de 100 rad/s a 0,01 rad/s aplicado na solução PBP. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); f - frequência.	54
Figura 3-17- Estrutura química do composto polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene.	55

Índice de Equações

Equação 1-1 – A tensão uniaxial extensiva, σ , e a deformação uniaxial, também chamada alongamento ou extensão, ϵ .	6
Equação 1-2 - Taxa de deformação uniaxial extensiva	6
Equação 1-3- Deslocação relativa de duas camadas é chamada deformação de corte (γ)	7
Equação 1-4- Tensão de corte	7
Equação 1-5- Taxa de (deformação por) corte	7
Equação 1-6- Viscosidade dinâmica	8
Equação 1-7- Viscosidade cinemática	8
Equação 1-8- Viscosidade relativa	8
Equação 1-9- Tensão de corte, τ , e a taxa de corte, $\dot{\gamma}$, tensão de cedência ou tensão crítica, τ_0	11
Equação 1-1-Modelo regressão linear	20
Equação 1-2- Cálculo do declive da curva de regressão linear	21
Equação 1-3- Valor da ordenada na origem da curva de regressão linear	21
Equação 1-4- Desvio-padrão	21
Equação 1-5- Incerteza associada ao declive da curva de regressão linear	21
Equação 2-1- Cálculo do erro médio relativo da indicação de temperatura do reómetro	27
Equação 3-1- Equação química da solução aquosa de borato de sódio e um ácido fraco e hidrolisa com água formando tetrahidroxiborato	45

Preâmbulo

O presente capítulo visa fazer um enquadramento teórico do trabalho desenvolvido. Desta forma, serão abordados temas como: a necessidade da criação do sistema internacional de unidades e da sua formulação atual, o desenvolvimento do conceito de qualidade ao longo dos anos, tanto a nível mundial como a nível nacional, o que implica uma referência ao Instituto Português da Qualidade e em particular no Laboratório de Propriedades de Líquidos, local onde o presente trabalho foi desenvolvido. Serão ainda exploradas as temáticas da reologia, enquanto ramo da ciência que estuda o escoamento e as deformações dos materiais; a reometria; fazendo foco na descrição dos instrumentos de medição atualmente utilizados para a medição das propriedades reológicas de amostras líquidas, no que respeita ao seu modo de funcionamento, testes e ainda a sua calibração. Será ainda abordada a temática dos materiais de referência certificados, com especial interesse para a reometria.

Capítulo 1 - Introdução

1.1.Metrologia

1.1.1. Sistema internacional de unidades

O *Bureau International des Poids et Mesures*, o BIPM, foi estabelecido pelo Artigo 1º da *Convention du Mètre*, em 20 de maio de 1875, e tem como objetivo fornecer os fundamentos para um sistema de unidades de medida único e coerente para ser usado globalmente.

O sistema métrico decimal original, data da época da Revolução Francesa, era baseado no metro e no quilograma. Sob os auspícios da Convenção do Metro, assinada em 1875, foram feitos novos protótipos internacionais para o metro e para o quilograma oficialmente aprovados pela primeira *Conférence Générale des Poids et Mesures* (CGPM), em 1889. Ao longo do tempo, este sistema foi evoluindo e atualmente contempla sete unidades de base. Em 1960, na 11ª CGPM foi decidido que deveria chamar-se *Système International d'Unités*, o SI (em português: o Sistema Internacional de Unidades). O SI não é estático, mas evolui de modo a acompanhar os requisitos globais cada vez mais exigentes para medições a todos os níveis de exatidão e em todas as áreas da ciência, tecnologia e desenvolvimento humano (BIPM, 2006).

As sete unidades de base do SI, i.e. o comprimento (metro), a massa (quilograma), o tempo (segundo), a corrente elétrica (ampère), a temperatura termodinâmica (kelvin), a quantidade de matéria (mol) e a intensidade luminosa (candela), constituem o fundamento que permite definir todas as unidades de medida do Sistema Internacional. Com o avançar da ciência e refinamento dos métodos de medição, estas definições vão necessariamente sendo revistas e melhoradas, havendo cada vez mais cuidado com as suas realizações (BIPM, 2006). As restantes grandezas são designadas por grandezas derivadas e são expressas em unidades derivadas que são definidas como produtos de potências das unidades de base.

O SI permitiu com que as comparações de medida fossem possíveis de forma justa e real. Desta forma surgiu um novo conceito o de qualidade.

1.1.2.Qualidade

Segundo o Decreto-lei nº140/2004, 8 de junho de 2004, a qualidade pode ser definida como o “Conjunto de atributos e características de uma entidade ou produto que determinam a sua aptidão para satisfazer necessidades e expectativas da sociedade” (Diário da República, 2004).

1.1.3.Objetivos, Motivo e Importância no Mercado Atual

Com o objetivo principal de aumentar o lucro sem haver qualquer tipo de prejuízo, a qualidade tem elevada importância para que tal seja possível. Para alcançar o sucesso deve ser implementado um sistema concebido para melhoramento do desempenho, tendo em consideração as necessidades e o objetivo final. Este sistema deve ser idealizado, tendo em consideração os oito princípios básicos que constituem a ISO 9 000 (norma que descreve os fundamentos de sistemas de gestão da qualidade e especifica a terminologia que lhes é aplicável): focalização no cliente, liderança, envolvimento das pessoas, abordagem por processos, abordagem da gestão como um sistema, melhoria contínua, abordagem á tomada de decisão baseada nos factos e relações mutuamente benéficas com os fornecedores (Chambel, 2000).

1.2. Qualidade em Portugal

1.2.1. Sistema Português da Qualidade

De acordo com o Decreto-lei nº 140/2004, 8 de junho de 2004, podemos definir o Sistema Português da Qualidade (SPQ) como: “Estrutura de âmbito nacional, que engloba, de forma integrada, as entidades que congregam esforços para a dinamização da qualidade em Portugal e que assegura a coordenação dos três subsistemas: a normalização, a qualificação e a metrologia.” (Diário da República, 2004).

Instituído em 1983 pelo Decreto-Lei nº 165/83, o Sistema Nacional de Gestão da Qualidade (SNGQ), como era inicialmente denominado, foi substituído em 1993, através do Decreto-Lei nº 234/93, passando a adotar a sua atual designação, SPQ (Sousa, 2008). Este Sistema, gerido e coordenado pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ), é responsável por garantir e desenvolver a qualidade através de todas as entidades que, voluntariamente ou por inerência de funções intervenham nos vários setores da nossa sociedade. Estas mesmas entidades, seguindo regras, princípios e procedimentos aceites internacionalmente, congregam esforços para a dinamização da qualidade. De forma a incitarem o desenvolvimento do país e o aumento da qualidade de vida da sociedade em geral assegura-se a coordenação de três subsistemas: normalização, metrologia e qualificação (IPQ, 2014; Diário da República, 1993).

1.2.2. Instituto Português da Qualidade

Ao abrigo do Decreto-Lei nº 183/86, de 12 de julho, foi criado o IPQ, organismo nacional responsável pelas atividades de normalização, certificação e metrologia, bem como pela unidade de doutrina e ação do SNGQ, e mais tarde, do SPQ. O aumento das preocupações, a nível mundial, no domínio da qualidade, criou a necessidade de se proceder a certos ajustamentos nesta área. Desta forma, e ao abrigo do Decreto-Lei nº 113/2001, de 7 de abril, foram sendo atribuídas maiores responsabilidades de intervenção e de coordenação a este instituto (Diário da República, 2001; Sousa, 2008). Desde então, o IPQ, sem sofrer alterações de maior relevo, tem mantido a sua missão de contribuir para o desenvolvimento económico do país, por via do aumento da produtividade e da competitividade, através da coordenação do SPQ e de outros sistemas de qualificação regulamentar que lhe forem concebidos por lei, a promoção e a coordenação de atividades que visem contribuir para demonstrar a credibilidade da ação dos agentes económicos, bem como o desenvolvimento das atividades necessárias à sua função de laboratório nacional de metrologia (IPQ, 2014; Sousa, 2008). Este instituto, enquanto Organismo Nacional da Normalização (ONN) e Laboratório Nacional de Metrologia (LNM), assegura a presença de Portugal, a nível internacional, nas estruturas europeias e internacionais, que lhe são relevantes para a sua missão. Estas são: Comité Europeu de Normalização (CEN); Comité Europeu de Normalização Eletrotécnica (CENELEC); Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM); Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML) e Organização Internacional de Normalização (ISO).

1.3. Metrologia

A metrologia, enquanto ciência da medição, fornece o suporte material fiável ao sistema de medições, essencial nos setores da economia, da saúde, da segurança e do ambiente, constituindo uma infraestrutura tecnológica essencial nas sociedades modernas (IPQ, 2018).

Enquanto ciência de medição, a metrologia abrange três tarefas fundamentais: a definição das unidades de medida internacionalmente aceites, a realização das unidades de medida, por métodos científicos e o estabelecimento de cadeias de rastreabilidade, documentando a exatidão de uma medição (Howarth *et al.*, 2008).

1.3.1. Categorias da Metrologia

Segundo a Associação Europeia de Institutos Nacionais de Metrologia (em inglês, *European Association of National Metrology Institutes - EURAMET*), a metrologia tem três categorias que se diferenciam pelo seu grau de complexidade e exatidão: (IPQ, 2018)

- Metrologia científica: tem como objetivo a organização, o desenvolvimento e a manutenção dos padrões de medida;
- Metrologia industrial ou aplicada: tem como objetivo assegurar o funcionamento adequado dos instrumentos de medição utilizados na indústria bem como os processos de produção e ensaio.
- Metrologia legal: está relacionada com a exatidão das medições quando estas têm influência na transparência das transações comerciais;

As atividades de metrologia aplicada desenvolvidas no IPQ consistem na calibração de padrões de referência e na preparação e certificação de materiais de referência. Estes pontos estão diretamente relacionados com o trabalho desenvolvido e serão abordados ao longo deste escrito. (IPQ, 2018)

1.3.2. Metrologia em Portugal

A estrutura da Metrologia em Portugal assenta no Departamento de Metrologia (DMET), que é parte integrante do IPQ, nos laboratórios de calibração e ensaio acreditados e nas entidades com delegação de competências na área de Metrologia Legal (IPQ, 2018). O DMET tem como responsabilidades o desenvolvimento do Sistema Nacional de Metrologia no que diz respeito aos padrões metrológicos nacionais, à rastreabilidade dos padrões de referência existentes no país (pela realização de ensaios de Controlo Metrológico) e ao apoio técnico da Metrologia Legal (pela realização de comparações internacionais e nacionais). As suas principais funções são (IPQ, 2018); Diário da República, 1991): assegurar o desenvolvimento e a manutenção dos padrões nacionais de medida; garantir o rigor das medições, necessário ao desenvolvimento da metrologia industrial através da coordenação e verificação das cadeias hierarquizadas de padrões; coordenar a execução de exercícios nacionais de intercomparação de padrões e, por fim, participar na acreditação dos laboratórios metrológicos.

O DMET subdivide-se na Unidade de Metrologia Legal, responsável pela supervisão das atividades regulamentares da metrologia e pela coordenação das entidades que intervêm no controlo metrológico, na Unidade Laboratório Nacional de Metrologia (LNM) que contém vários Domínios Metrológicos (Comprimento e Ângulo; Fotometria, Radiometria e Radiofrequências; Quantidade de Matéria, Eletroquímica e Gases de Referência; Massa, Força e Pressão; Propriedades dos Líquidos; Temperatura; Tempo e Frequência; Volume; Eletricidade e Vibrações) e no Museu de Metrologia (IPQ, 2018).

O IPQ possui à sua guarda artefactos históricos, como coleções de padrões nacionais das várias unidades de medida, das diferentes épocas históricas em que se efetuou um esforço nacional de unificação e uniformização dos padrões (IPQ, 2018).

1.3.3. Laboratório de Propriedades dos Líquidos

O Laboratório de Propriedades de Líquidos (LPL) do IPQ é responsável pelo desenvolvimento de padrões nacionais de massa volúmica, de viscosidade e de tensão superficial, incumbindo-lhe: o desenvolvimento, preparação e certificação de materiais de referência líquidos para estas grandezas; o desenvolvimento de metodologias de medição destas grandezas; a participação e a coordenação de comparações interlaboratoriais; a realização de auditorias de medição para: a calibração de hidrómetros, densímetros de tubo vibrante e de viscosímetros capilares e para a determinação da massa volúmica, da viscosidade e tensão superficial de líquidos; a realização de calibrações de: hidrómetros; densímetros de tubo vibrante; viscosímetros (capilares, rotacionais, Stabinger); reómetros e tensiómetros; a determinação da massa volúmica, da tensão superficial, da viscosidade e dos parâmetros reológicos de amostras líquidas; a realização de ações de formação em metrologia de propriedades de líquidos; a participação em projetos nacionais e internacionais de desenvolvimento e investigação. (IPQ, 2018)

1.4. Reologia e Reometria

A Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento dos materiais (Mezger T., 2015). Não sendo uma ciência muito abordada é, ainda para muitos, uma ciência incógnita. Já Heraclitus (535 a.C.-475 a.C) filósofo pré-socrático abordou os primeiros conceitos relacionados com a reologia. Contudo, o termo Reologia foi apenas criado em 1928 por E.C. Bingham, químico Inglês (Mezger T., 2015) Diversas frases são célebres pelo seu sentido, nomeadamente, *Panta Rhei*, cujo significado é tudo flui.

Se o espírito da observação juntamente com o crítico for aguçado será fácil a compreensão dos diversos comportamentos reológicos que acompanham o nosso dia-a-dia. No início da manhã o fenómeno que ocorre da passagem da pasta dos dentes do tubo para escova é característico de um fenómeno reológico, onde o material muda o seu comportamento de elástico para viscoso regressando novamente a elástico. Desta forma, é possível manter a pasta de dentes dentro do tubo e na escova de dentes sem escorrer, cair ou sair e, quando aplicado uma força, é possível retirá-la da embalagem facilmente (Mezger T., 2015).

Pelo meio da manhã ou pela tarde, quando a gulodice aperta, por vezes, junta-se o chocolate para a acompanhar o café. O chocolate, com certeza, será brilhante, não derretendo nas mãos e, por incrível que pareça, derreterá na boca e subtilmente desaparecerá. Como é possível este fenómeno? Através de estudos reológicos foi descoberto que aplicando uma velocidade de rotação específica, a temperatura controlada, no chocolate derretido, a estrutura molecular não é totalmente destruída e é facilmente reorganizada quando as condições ambientais e de rotação regressam à fase inicial (Anton Paar, 2018).

Nos pontos seguintes serão abordados os conceitos necessários para a compreensão destes fenómenos bem como para os casos que foram estudados.

Através de determinações reológicas é possível obter informações sobre a forma como um determinado material reage quando sujeito a uma força de carácter mecânico. O resultado do seu comportamento será assim o reflexo das diferentes interações entre os vários componentes do processamento a que foi sujeito e da sua composição química (Alves, 2004).

1.4.1. Deformações dos materiais

Existem três tipos de deformações distintas que podem acontecer quando os materiais estão sujeitos a uma tensão: Deformação extensional (I), deformação volumétrica (II) e deformação de corte (III), figura 1-1. (Cidade, 2005).

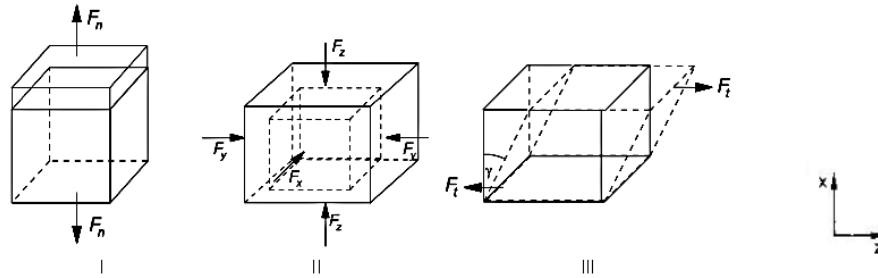


Figura 1-1 - Tipos de deformação ocorridas por aplicação de uma Força, F .

I: Extensional; **II:** Volumétrica; **III:** Corte simples (adaptada de: Figura & Teixeira, 2007).

A deformação extensional é a resultante da aplicação de uma força normal, F_n , em faces opostas de um volume elementar (figura 1-1) (Cidade, 2005). A tensão uniaxial extensiva, $\sigma \left(\text{Pa} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)$, e a deformação uniaxial, também chamada alongamento ou extensão, ε , são definidas conforme a equação 1-1 (Cidade, 2005; Figura & Teixeira, 2007):

Equação 1-1 – A tensão uniaxial extensiva, $\sigma \left(\text{Pa} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)$, e a deformação uniaxial, também chamada alongamento ou extensão, ε .

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad ; \quad \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

Onde: l_0 é o comprimento original da amostra e l o comprimento ao fim de um certo tempo t .

A taxa de deformação uniaxial extensiva, $\dot{\varepsilon}$, é dada pela variação da velocidade de deformação, v , na direção x (equação 1-2), e expressa-se em s^{-1} .

Equação 1-2 - Taxa de deformação uniaxial extensiva

$$\dot{\varepsilon} = \frac{dv}{dx}$$

As deformações volumétricas ocorrem quando um corpo é pressionado uniformemente em todas as direções, como quando submetido a uma pressão hidrostática ou quando pressurizado numa câmara de pressão (Figura & Teixeira, 2007). Neste caso a deformação é determinada pela variação do volume do elemento (figura 1-1) (Cidade, 2005).

Numa deformação de corte uma força Ft é aplicada tangencialmente a um corpo de área superficial A , e de espessura h , (figura 1-2) de tal modo que a camada superior se desloca de uma distância (Cidade, 2005; Figura & Teixeira, 2007).

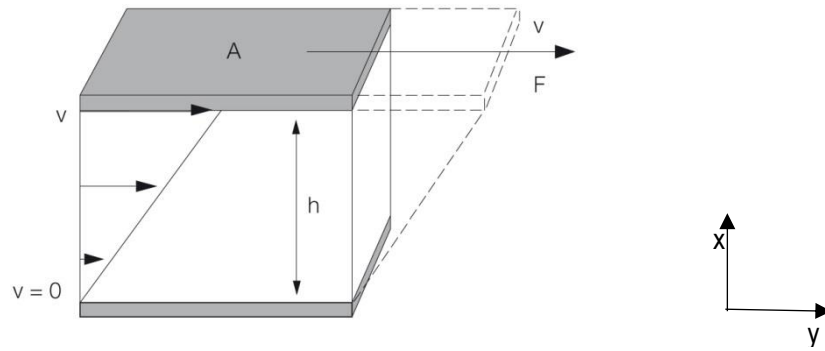


Figura 1-2 – Comportamento elástico de um sólido, de espessura, h , em resposta a uma tensão de corte, τ , ocasionada por uma força tangencial, F , na área superficial, A , levando a uma deformação angular reversível. Comportamento viscoso ideal de um filme de líquido, de espessura, h , em resposta a uma tensão de corte, τ , ocasionada por uma força, F , na área superficial, A , levando a uma deformação continuamente crescente, i.e. a um escoamento, $\dot{\gamma}$, constante (Adaptado de: Figura & Teixeira, 2007 e Anton Paar, 2018).

A deslocação relativa de duas camadas é chamada deformação de corte, γ , é uma medida adimensional:

Equação 1-3- Deslocação relativa de duas camadas é chamada deformação de corte (γ)

$$\gamma = \frac{x}{y} = \tan \theta$$

A tensão de corte, τ , é designada pela força tangencial, F , numa determinada área de superfície do material, A (equação 1-4). Em unidades do SI, a tensão é expressa em Pascal (Pa), o equivalente a N/m^2 .

Equação 1-4- Tensão de corte

$$\tau = \frac{F_t}{A}$$

A taxa de (deformação por) corte, $\dot{\gamma}$ ou D , resulta da velocidade de deslocação da camada superior, v , na direção z (do escoamento) (equação 1-5) e expressa-se em unidades do SI em s^{-1} (Figura & Teixeira, 2007).

Equação 1-5XXXX

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{z} = \frac{dv}{dz}$$

1.4.2. Viscosidade

1.4.2.1. Viscosidade Dinâmica

Em 1687, Isaac Newton em “Principia”, descreve a viscosidade como a resistência que surge da falta de deslizamento das partes do líquido, sendo proporcional à velocidade com que estas partes são separados umas das outras. A constante de proporcionalidade, η , denomina-se viscosidade dinâmica ou Newtoniana, sendo caracterizada pela falta da escorregamento, pelo atrito interno e pela resistência ao escoamento (Mezger T., 2015).

A viscosidade dinâmica representa assim a força de atrito por unidade de área, entre dois planos no seio do fluido, que se deslocam com uma diferença de velocidade unitária distanciados entre si de uma unidade, sendo expressa em unidades do SI em $\text{Pa}\cdot\text{s}$ (ou $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}$), ou no sistema CGS

em P (Poise). A viscosidade dinâmica é independente do tempo, do estado inicial de deformação e da taxa de deformação, mas depende da temperatura.

A Lei de Newton descreve o modelo mais simples para a viscosidade dos fluidos, viscosidade dinâmica, η ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$) (equação 1-6). Nela as tensões tangenciais, τ , num escoamento laminar, são proporcionais à taxa de deformação, $\dot{\gamma}$.

Equação 1-6- Viscosidade dinâmica

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

1.4.2.2. Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática, ν ($\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$), representa a influência da força gravitacional no movimento do fluido. É calculada através do quociente da viscosidade dinâmica pela massa volúmica, ρ , equação 1-7. Como a massa volúmica é considerada a massa por volume a força gravítica é representada pela massa quantitativa

Equação 1-7- Viscosidade cinemática

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

1.4.2.3. Viscosidade Relativa

A viscosidade relativa é um parâmetro muito importante na medição de polímeros dissolvidos. A qualidade de um polímero está fortemente ligada à sua massa molar. A maioria dos polímeros apresenta uma relação distinta entre massa molar e viscosidade. Assim, é possível determinar a massa molar de uma solução polimérica através da medição da sua viscosidade. Como regra geral, a viscosidade das soluções poliméricas aumenta com o aumento da sua massa molar. A maioria destas soluções são dependentes do corte, isto é, tem um comportamento não-newtoniano. No entanto, para baixas taxas de corte, o seu comportamento é newtoniano. A razão entre a viscosidade da solução de polímero, η , e a viscosidade do solvente puro, η_0 , dá-nos a viscosidade relativa da solução polimérica, η_r , equação 1-8.

Equação 1-8- Viscosidade relativa

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

1.4.2.4. Viscosidade Aparente

A viscosidade aparente, η_{ap} , representa o valor aparente de um ponto em função da viscosidade (Anton Paar, 2018). Os materiais newtonianos apresentam viscosidade constante para todos os valores de taxa de corte. Contudo, a viscosidade dos materiais não-newtonianos depende da taxa de corte. Por isso a origem do nome para cada taxa de corte existe um valor de viscosidade, uma viscosidade aparente do respetivo material (Anton Paar, 2018).

1.4.3. Comportamento reológico dos materiais

Baseados nas Lei de Hooke e na Lei de Newton, o conceito de sólidos e líquidos não levantou quaisquer dúvidas durante cerca de dois séculos. Para uma deformação de corte simples, um sólido seria definido como o estado da matéria que, quando sujeito a uma tensão de corte aplicada na sua superfície, teria uma deformação instantânea, e quando atingisse o estado de deformação não sofreria mais movimentos posteriores. Assim o estado deformado seria permanente enquanto

a tensão aplicada persistisse e retomaria instantaneamente ao estado inicial quando a tensão aplicada fosse retirada (Mezger T., 2015).

Os materiais podem assim ser classificados de acordo com o seu estado estrutural: sólidos/elásticos, sólidos viscoelásticos, líquidos/viscosos e líquidos viscoelásticos (fluidos) (Mezger T., 2015).

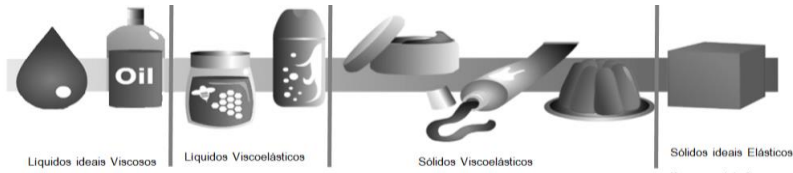


Figura 1-3 - Tipos de materiais (Mezger T., 2015).

Aos líquidos (viscosos) quando aplicada uma força entram em deformação, isto é, começam a escoar. A sua velocidade de escoamento é tanto maior for quanto a intensidade da tensão aplicada. Os sólidos (elásticos) sofrem uma deformação proporcional à força aplicada (Shiroma, 2012) (Mezger T., 2015).

Por sua vez os fluidos, podem ser divididos em duas categorias, newtonianos e não-newtonianos. Na figura 1-4 estão apresentadas as diferentes classificações do comportamento reológico de um fluido.

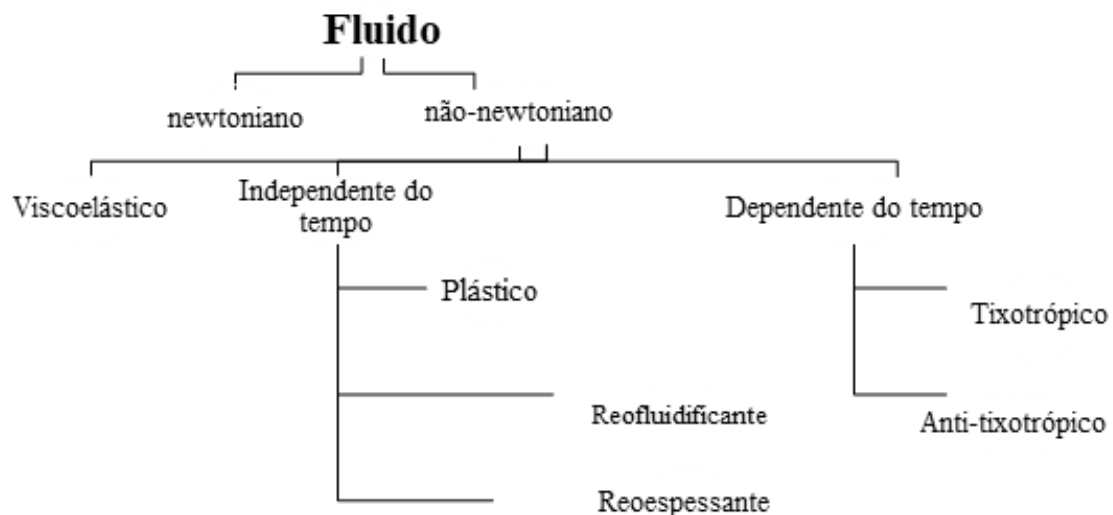


Figura 1-4 - Classificação do comportamento reológico de fluidos (adaptada de: Figura & Teixeira, 2007).

1.4.4. Material newtoniano

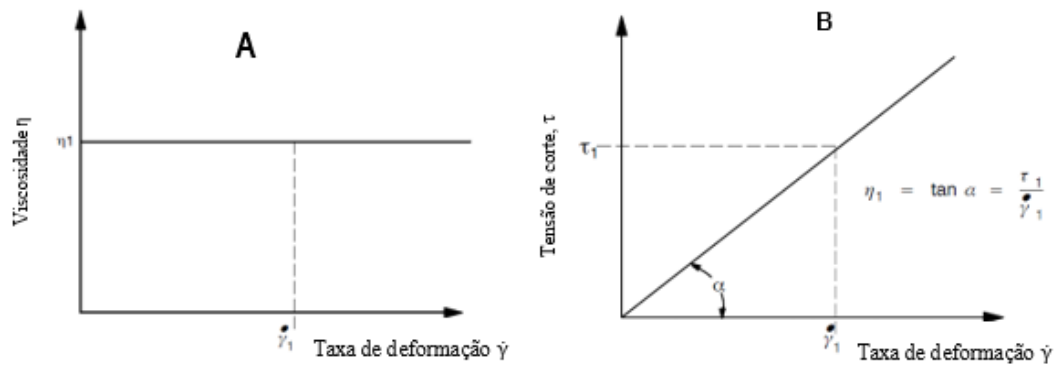


Figura 1-5 – Curvas de um fluido com comportamento newtoniano em função da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$. **A:** Curva de viscosidade mostrando a independência da viscosidade, η , da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$; **B:** Curva de escoamento mostrando a relação linear entre a tensão de corte, τ , e a taxa de deformação, $\dot{\gamma}$.

Quando um fluido apresenta uma viscosidade constante independente da taxa de deformação ou do tempo, pode dizer-se que segue a Lei de Newton. No entanto, pode haver uma variação da viscosidade devido a modificações de temperatura ou de pressão. Pode-se então considerar que num fluido newtoniano a viscosidade não depende da taxa de corte, i.e. existe uma constante de proporcionalidade entre a tensão e a taxa de corte (Dealy & Wissbrum, 1990). A água, leite, vinho, óleos alimentares, azeite, entre outros são exemplos de líquidos newtonianos.

1.4.5. Material não-newtoniano

A maioria dos fluidos apresenta comportamentos que não são descritos pela Lei de Newton, i.e. apresentam variações da viscosidade com a taxa de corte. Estes fluidos são considerados fluidos não-newtonianos ou materiais viscoelásticos. O comportamento não-newtoniano resulta, geralmente, de suspensões coloidais de partículas com flexibilidade e formas diversas que podem formar entre si ligações temporárias ou, estruturas internas mais ou menos complexas chegando ao estabelecimento de redes mais ou menos organizadas em forma de emulsão ou gel (figura 1-6) (Alves, 2004).

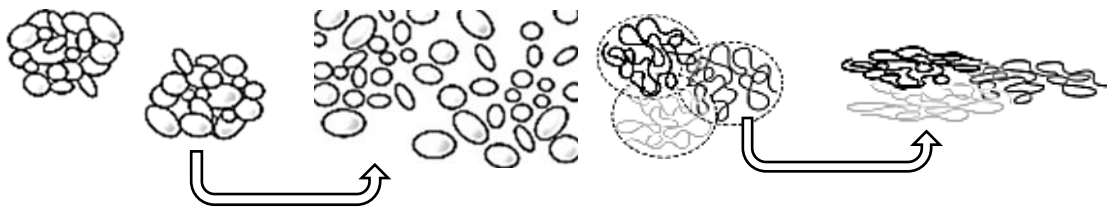


Figura 1-6 – Exemplo de suspensões coloidais de partículas com flexibilidade e formas diversas que podem formar entre si ligações temporárias ou, estruturas internas mais ou menos complexas chegando ao estabelecimento de redes mais ou menos organizadas em forma de emulsão ou gel (Paroline, 2016).

Os materiais não-newtonianos podem ser classificados como viscoelásticos, fluxo dependentes ou independentes do tempo.

1.4.5.1. Viscoelásticos

Em 1835, Wilhelm Weber publicou os resultados das suas experiências conduzidas sobre fios de seda onde concluía que o comportamento destes não era perfeitamente elástico, mas apresentavam características simultâneas de sólido e de líquido. Este comportamento foi mais tarde denominado como comportamento viscoelástico (Cidade, 2005). Os materiais viscoelásticos combinam as características de um líquido viscoso com as de um sólido elástico. Apresentam uma dependência da viscosidade em relação à taxa de deformação ou em relação ao tempo. Neste caso a viscosidade é designada por viscosidade aparente, η_{ap} .

1.4.5.2. Escoamento independente do tempo

1.4.5.2.1. Plástico ou Plásticos de Bingham

Fluidos que após vencerem a tensão de cedência, apresentam um comportamento linear entre a tensão de corte, τ , e a taxa de corte, $\dot{\gamma}$. São materiais para os quais, aparentemente, não existe escoamento numa zona considerável de tensões, a menos que seja aplicada uma tensão superior a esse valor crítico – a chamada tensão de cedência ou tensão crítica, τ_0 (Lewis, 1993). Aqueles que acima da tensão de cedência não apresentem um comportamento Newtoniano podem ser: reofluidificantes de Bingham ou reospessantes de Bingham, considerados deste modo fluidos plásticos de Bingham não ideais, cujo comportamento de escoamento pode ser descrito pelo Modelo de Bingham (equação 1-9).

Equação 1-9- Tensão de corte, τ , e a taxa de corte, $\dot{\gamma}$, tensão de cedência ou tensão crítica, τ_0

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$$

1.4.5.2.2. Reofluidificante (Pseudoplástico)

Nos fluidos reofluidificantes ou pseudoplásticos, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de corte (Figura & Teixeira, 2007). Este é o tipo de comportamento mais encontrado em maioneses, molhos para salada, queijos de pasta mole, iogurtes, margarinas, patés, chocolate fundido, entre outros (Alves, 2004). As curvas de viscosidade deste tipo de fluidos são caracterizadas por regiões bem distintas (figura 1-7) as quais correspondem a comportamentos estruturais bem distintos (Mitchell, 1979). De um modo genérico a diminuição da viscosidade é assumida como a consequência (reversível) da perda de estrutura/rede do material (Figura & Teixeira, 2007). A primeira região (figura 1-7), é considerada a zona de baixas velocidades de deformação, onde o fluido tem um comportamento newtoniano, caracterizado por uma viscosidade limite, η_0 , corresponde ao máximo valor da viscosidade que o sistema pode tomar naquelas condições de pressão e temperatura. Nesta região o movimento das moléculas é do tipo browniano, i.e. movimento aleatório, regulado pela energia do sistema, onde se regista uma grande resistência ao deslocamento devido à formação de ligações fracas e temporárias entre as moléculas e ainda à ocorrência de entrelaçamentos (Graessley, 1974). Na segunda região (figura 1-7), para taxas de deformação crescentes, i.e. agitação crescente dá-se a quebra destas ligações que, no entanto, se estão a reestabelecer noutros pontos. Com o aumento da taxa de deformação a destruição das ligações vai sendo cada vez maior e o tempo para outras se estabelecerem é cada vez menor. Deste modo, a viscosidade do fluido vai diminuindo à medida que a velocidade de deformação aumenta. Na terceira região (figura 1-7), que ocorre a elevadas taxas de deformação, verifica-se novamente um comportamento newtoniano, caracterizado também por uma viscosidade limite, η_{∞} , ocasionada pelo estado de equilíbrio da estrutura molecular / rede no líquido (onde as forças intermoleculares que agem para construir a estrutura / rede e aqueles que agem para decompô-lo por corte estão em equilíbrio) (Figura & Teixeira, 2007). Esta explicação é válida para fluidos com moléculas globulares, i.e. simétricas. Quando as moléculas no seio do

fluido são assimétricas (tipo bastonete) surge outro fenómeno que se baseia no alinhamento dos bastonetes na direção do escoamento (Robinson *et al.*, 1982; Silva, 1994).

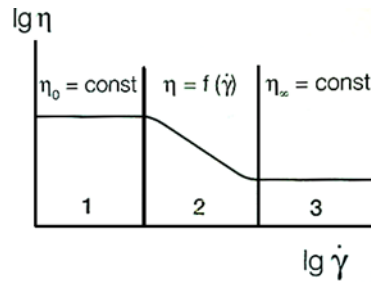


Figura 1-7 - Curva de viscosidade em função da taxa de corte de um fluido reofluidificante (Mezger T., 2015).

1.4.5.2.3. Reoespessante (dilatante)

Ainda que a grande maioria dos fluidos não-newtonianos apresente um comportamento reofluidificante, é possível que o simples facto de deformar um material possa causar rearranjos microscópicos que conduzam a um aumento da resistência ao escoamento, ou seja da viscosidade, com o aumento da taxa de corte (velocidade de deformação), ou seja, a um comportamento reoespessante ou dilatante (Cidade, 2005).

Quase todas as suspensões muito concentradas ($> 50\%$) de partículas sólidas não agregativas ou não floculadas (de dimensões $< 50\ \mu\text{m}$), como uma dispersão de amido em água, apresentam um comportamento reoespessante. Em repouso as partículas depositam-se de tal modo que ocupam o mínimo volume possível. A quantidade de líquido presente nos espaços entre partículas exerce um efeito lubrificante. Quando a velocidade de deformação é aumentada, as partículas tendem a bloquear-se, aumentando a resistência ao escoamento e, conseqüentemente, o aumento da viscosidade. Para além da concentração, o grau de reoespessamento vai depender, também da distribuição do tamanho das partículas e da viscosidade da fase continua (Alves, 2004).

1.4.5.3. DEPENDENTE DO TEMPO

O comportamento não-newtoniano pode ainda ser considerado do ponto de vista de dependência do tempo. Neste caso, podem distinguir-se dois tipos de comportamento: a tixotropia e a antitixotropia (Fig. 9). A tixotropia consiste na diminuição da viscosidade com o tempo de deformação, enquanto a antitixotropia envolve o aumento da viscosidade com o tempo (figura 9). A existência de tixotropia revela a existência de uma estrutura interna que após a destruição, i.e. a rutura molecular, a que é sujeita pela tensão de corte, não se refaz do mesmo modo como existia inicialmente, havendo um decréscimo das interações moleculares na estrutura do fluido, no tempo de análise considerado (figura 9-A). Ocorre deste modo uma menor resistência ao escoamento oferecida pelas partículas, levando à diminuição da viscosidade aparente com o tempo. Este comportamento revela a existência de elasticidade dos materiais, i.e. a quantidade de energia acumulada e dissipada pelo sistema, como resultado da deformação, não é igual (Alves, 2004).

O fenómeno da antitixotropia, embora menos comum, pode ocorrer quando o alinhamento das moléculas, resultante da aplicação da velocidade de deformação, provoca a exposição de grupos afins, que anteriormente não estavam em contacto, e que dessa forma podem estabelecer ligações, ou mesmo redes, o que se traduz por um aumento dos valores de viscosidade (Raymundo, 2001) por aumento da fricção interna, i.e. entre as camadas de fluido com o tempo (figura 9-B). Em geral, estes fenómenos são reversíveis, retomando o fluido a sua viscosidade inicial algum tempo depois de cessar a deformação (Morais *et al.*, 2001 e ISO, 1989). São exemplos de fluidos anti-tixotrópicos: soluções saturadas de polímeros e soluções proteicas.

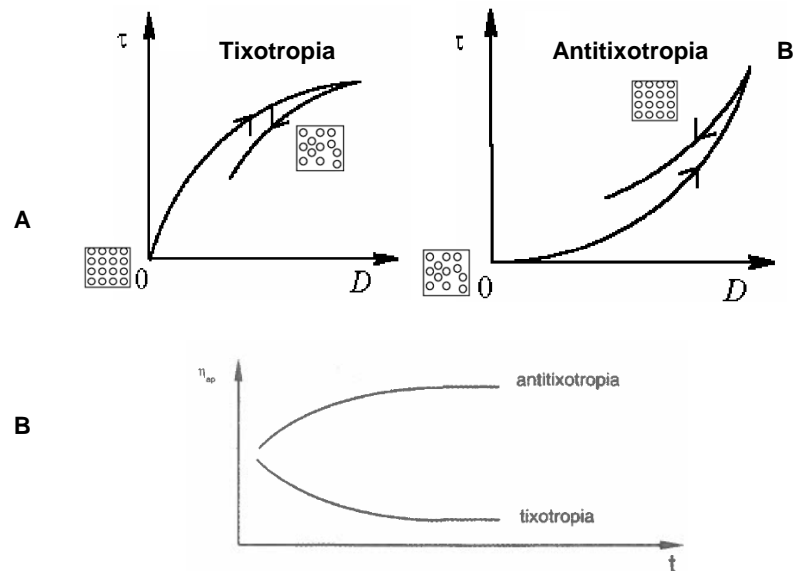


Figura 1-8 – Curvas de escoamento (tensão de corte, τ , em função da taxa de corte, D). **A**: representação esquemática da viscosidade, η , com o tempo, t , a velocidade de deformação constante; **B**: de um fluido tixotrópico e de um fluido antitixotrópico. (Fontes: **A** - Figura & Teixeira, 2007; **B** - Morais *et al.*, 2001).

1.4.6. MÉTODOS DE MEDIÇÃO DA VISCOSIDADE

Devido à elevada importância do controlo da viscosidade, o seu estudo e a sua exploração é, desde há muito, de interesse científico. Importante para a indústria petrolífera, higiene e cosméticos, alimentar, farmacêutica, polímeros, entre tantas outras.

A caracterização reológica dos materiais faz a ponte entre a qualidade e a função do produto. A situação clássica da complicada utilização de uma embalagem de ketchup, o bater na embalagem para ajudar o produto a sair e o inoportuno espalhamento do molho de tomate, chegou a ser digna de cena de publicidade ou de cinema. No entanto, com o desenvolvimento da ciência reológica essa situação tem sido contornada e a utilização do produto torna-se cada vez mais fácil, diminuído assim a probabilidade de uma roupa suja pelo ketchup ao sair da embalagem. Este foi apenas um exemplo simples e bastante familiar do dia-a-dia. O importante papel da reologia não está só presente nestes simples exemplos, mas também em situações mais complexas, como comportamento reológico num sistema tubular de uma indústria.

Em seguida serão abordados os testes necessários para a medição da viscosidade e para o estudo reológico dos materiais.

1.4.6.1. Testes a taxa ou tensão de corte constante

Os primeiros testes de viscosidade, datados por volta do sec. XIX, foram feitos de forma simples, quase intuitiva, através de uma espátula. Quanto maior fosse o tempo que o líquido demorasse a percorrê-la maior seria a sua viscosidade. Sendo este método muito rudimentar, surgiram os viscosímetros capilares que permitem fazer medições rigorosas. Estrutura transparente em forma de U. O conceito é semelhante ao anterior, o tempo que um dado líquido demorar a passar num orifício, com diâmetro conhecido, sob a força gravítica, é correspondente à sua viscosidade (Mezger T. , 2015). Outro método que pode ser utilizado são os copos de viscosidade. Estes são um copo com orifício na parte inferior cujo diâmetro é conhecido. A viscosidade é determinada, mais uma vez, pelo tempo que a totalidade da amostra demorar a escoar pelo orifício do copo.

Esta correspondência também se encontra tabelada (Mezger T., 2015). Como método anterior necessita de alguma atenção e poderá ser um pouco demoroso, surgiram os viscosímetros Stabinger que permitem fazer medições rápidas e rigorosas (Mezger T., 2015).

1.4.6.2. Testes a taxa ou tensão de corte variável

Para a medição da viscosidade a taxas ou tensões de corte variáveis são frequentemente utilizados outro tipo de instrumentos de medição, tais como os viscosímetros de queda de bola, os viscosímetros rotacionais e mais atualmente os reômetros.

Um viscosímetro de queda de bola é constituído por uma estrutura transparente em forma de tubo onde é colocada a amostra a analisar juntamente com uma bola que percorrerá a amostra contida no tubo. O tempo que a bola demorar a percorrer a distância será correspondente a uma densidade, esta correspondência encontra-se tabelada.

Os viscosímetros rotacionais permitem de forma simples analisar a amostra recorrendo a diferentes taxas de corte e velocidades de rotação, através da utilização de um veio imerso na amostra que se encontra dentro de um recipiente. A velocidade vai aumentando gradualmente até chegar a um ponto em que se encontra constante. Através desta informação é possível saber qual a viscosidade da amostra analisada (Mezger T., 2015).

Quando há a necessidade de fazer um estudo do material para perceber o seu comportamento, variando e conjugando fatores como taxa de corte, tensão de corte, temperatura e tempo, o equipamento indicado é um reómetro (Mezger T. , 2015) (NIST, 2001). Os reómetros são um equipamento robusto que permite aplicar vários testes aos materiais de forma a perceber o seu comportamento reológico. Permitem aplicar teste de corte, ensaios de tração uniaxial, numa direção de movimento (teste rotacional) ou em duas como testes oscilatórios e teste de torção (Mezger T. , 2015).

1.4.7. TESTES REOLÓGICOS

1.4.7.1. Teste Rotacional

Com os testes rotacionais é possível estudar o comportamento da viscosidade do material com a taxa de corte ou com a tensão de corte.



Figura 1-9- Movimento Rotacional (Mezger T. , 2015).

Ao se definir a taxa de corte obtém-se os valores da tensão de corte do material que se analisa. Quando se define a tensão de corte obtém-se a taxa de corte, como mostra a tabela 1-1.

Tabela 1-1 - Parâmetros definidos no reômetro e os obtidos durante um teste rotacional

Parâmetros controlados	Resultado
Taxa de corte (s^{-1})	Tensão de corte (Pa)
Tensão de corte (Pa)	Taxa de corte (s^{-1})

Através da medição da taxa de corte e da tensão de corte é possível traçar o gráfico da curva de escoamento, Fig. 1-10. Assim é possível calcular a viscosidade dinâmica através da equação (6).

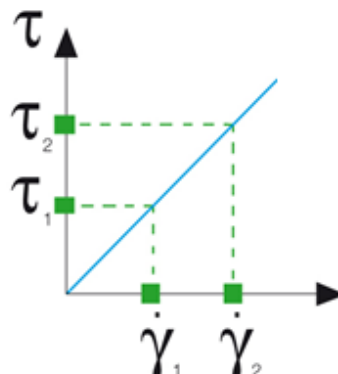


Figura 1-10- Curva de escoamento obtida pelos diversos pontos resultantes dos testes de rotação com controle da taxa de corte e da tensão de corte (Mezger T. , 2015).

Quando se aplica uma tensão de corte podemos saber o comportamento da viscosidade com a taxa de corte e por sua vez saber se o material tem um comportamento reopessante ou reofluidificante.

1.4.7.2. Testes dinâmicos

Os testes dinâmicos ou oscilatórios permitem estudar a deformação dos materiais até à destruição da sua estrutura. Podem-se aplicar dois tipos de teste: varrimento em amplitude ou varrimento em frequência. Este teste pode ser explicado pelo modelo de dois pratos: uma amostra é colocada entre dois pratos, o prato superior move-se da esquerda para a direita com a ajuda de uma roda motriz que faz um movimento rotacional de 360°. Nesta situação a tensão de corte é a força necessária para manter o prato inferior imóvel. Se a amostra não for destruída, o diagrama resultante ao longo do tempo é uma curva sinusoidal da tensão de corte com a amplitude. Esta curva é semelhante à curva sinusoidal que a deformação de corte faz ao longo do tempo.

Quando estamos na presença de material idealmente elástico (figura 1-11 (B)), a curva da tensão de corte tem um valor de amplitude superior ao da curva da deformação e atingem o seu máximo no mesmo momento. Se o material for idealmente viscoso (figura 1-11 (A)), as duas curvas apresentam amplitudes e comprimentos de onda iguais, porém em momentos distintos. Quando o material não tem um comportamento ideal este paralelismo entre as duas curvas não acontece (figura 1-11 (C)).

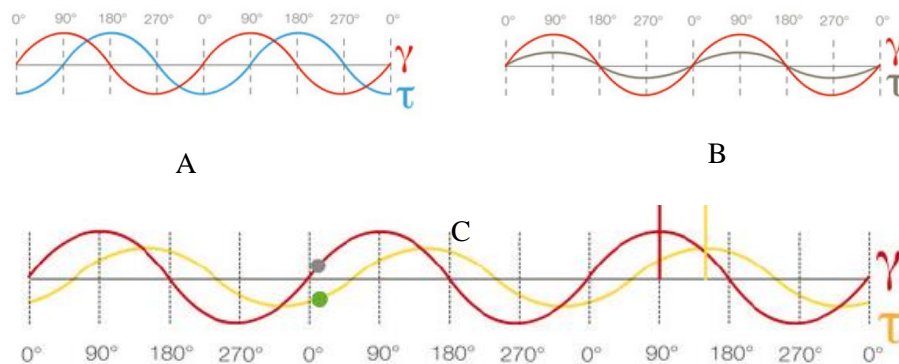


Figura 1-11- **A:** Curva sinusoidal de um material idealmente viscoso; **B:** Curva sinusoidal de um material idealmente elástico; **C:** Curva sinusoidal de um material sem comportamento ideal.

Como foi referido, os testes oscilatórios são realizados inicialmente em amplitude e depois em frequência. Durante estes testes pode-se controlar a tensão de corte, τ , (*Controlled Stress*, CS) e obtém-se os valores da deformação de corte ou controlar-se a deformação de corte, γ , (*Controlled Deformation*, CD) e obtém-se os valores de tensão de corte durante o teste oscilatório.

1.4.7.2.1. Varrimento em amplitude

Este teste permite estudar o comportamento reológico do material quanto à amplitude, conforme ilustrado na figura 1-12. Permite localizar a zona de Viscoelasticidade Linear (do inglês: *linear viscoelasticity*, LVE). Esta região é a área antes do momento em que a componente elástica ($\log G'$) começa a diminuir. Assim é possível saber a taxa de deformação adequada a realizar no teste de frequência. Esse valor deve ser inferior ao valor máximo antes da deformação do material. Desta forma protegemos o material de uma deformação durante o teste de frequência.

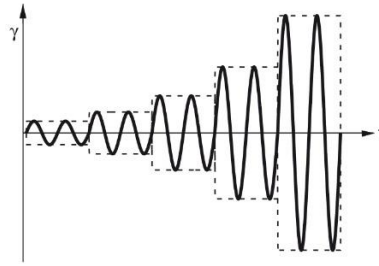


Figura 1-12- Representação gráfica exemplificativa de um teste de varrimento em amplitude (com tensão controlada) onde se pode ver um aumento da amplitude da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, em cinco etapas ao longo do tempo, t . Neste tipo de teste a frequência é mantida constante em todos os cinco pontos de medição.

O teste de varrimento de amplitudes permite ainda a análise da tensão de cedência τ_y , e da tensão de escoamento, τ_f . Esta análise é possível através do gráfico $\log G'$ e $\log G''$ em função do \log da tensão de deformação, τ . A τ_y será então o ponto em que a componente elástica começa a atingir valores mais baixos. A τ_f acontece quando a componente elástica e a componente viscosa se igualam, $\log G' = \log G''$.

1.4.7.2.2. Varrimento em frequência

No teste de frequência é possível estudar a dependência do comportamento reológico de um determinado fluido ao longo do tempo para uma taxa de deformação não destrutiva, que fora encontrada no teste de amplitude. O teste inicia-se com valores de frequência mais altos. Estes representam os movimentos rápidos num curto espaço de tempo. A frequência vai diminuindo ao longo do teste. Nas frequências mais baixas estuda-se o material quando sujeito a movimentos lentos num longo espaço de tempo. Através deste teste é possível entender qual o comportamento reológico do material dependendo dos valores de frequência aplicados. Quando os materiais modificam o seu comportamento existe um ponto onde a componente viscosa, G'' , e a componente elástica, G' , se cruzam a um dado valor frequência angular, ω . Quanto maior for o valor de ω nesse cruzamento, maior será a massa molar do composto em análise. Quando antes do cruzamento o material tinha comportamento elástico e após o cruzamento o material torna-se viscoso, o material classifica-se como reofluidificante. Quando a situação é inversa, o material classifica-se como reoespessante. Também é possível a análise do comportamento da viscosidade complexa com a frequência angular.

1.4.8. CALIBRAÇÃO DE REÓMETROS

O estabelecimento de padrões é uma maneira prática e útil de fornecer resultados comparáveis de um tipo específico de medição. A metrologia vai muito além, verificando que as grandezas são geralmente relacionáveis entre as relações físicas. As duas questões principais são a rastreabilidade a um conjunto comum de unidades de base (o SI) e a estimativa da incerteza de cada grandeza.

As etapas para avaliar a incerteza de um resultado de medição estão resumidas no capítulo 8 do Guia para a expressão da incerteza na medição (JCGM 100: 2008). O primeiro passo consiste em expressar uma função matemática que relacione a mensuranda às grandezas de entrada a que depende. “Essa função deve conter todas as quantidades, incluindo todas as correções e fatores de correção, que podem contribuir com um componente significativo de incerteza para o resultado da medição.” Nos seguintes pontos serão especificados os métodos gerais para a calibração de viscosímetros rotacionais e reômetros. Será também abordado o balanço de incerteza das medições e das determinações de parâmetros reológicos realizados por métodos rotacionais.

1.4.8.1. Rastreabilidade

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (JCGM 200: 2012) a rastreabilidade metrológica é uma propriedade de um resultado de medição em que o resultado pode ser relacionado a uma referência por meio de uma cadeia ininterrupta de calibrações documentada, cada uma contribuindo para a incerteza de medição. Para esta definição, uma "referência" pode ser uma definição de uma unidade de medida através de sua realização prática, ou um procedimento de medição incluindo a unidade de medida para uma quantidade não-ordinal, ou um padrão de medição. A rastreabilidade metrológica requer uma hierarquia de calibração estabelecida. Para medições com mais de uma grandeza de entrada no modelo de medição, cada um dos valores da quantidade de entrada deve ser rastreável metrologicamente e a hierarquia de calibração envolvida pode formar uma estrutura ramificada ou uma rede. O esforço envolvido no estabelecimento de rastreabilidade metrológica para cada valor de quantidade de entrada deve ser proporcional à sua contribuição relativa para o resultado da medição. A rastreabilidade metrológica de um resultado de medição não garante que a incerteza de medição seja adequada para um determinado propósito ou que haja ausência de erros. Uma cadeia de rastreabilidade metrológica é descrita como uma “sequência de padrões de medição e calibração usada para relacionar um resultado de medição a uma referência” (JCGM 200:2012).

A rastreabilidade do método descrito no presente procedimento é assegurada através da calibração de todos os instrumentos de medição utilizados no sistema de medição e através da utilização de materiais de referência certificados para a viscosidade.

Por sua vez a calibração, de acordo com a descrição do VIM, é a operação que, sob condições especificadas, em uma primeira etapa, estabelece uma relação entre os valores das grandezas com incertezas de medição fornecidas pelos padrões de medição e correspondentes indicações com incertezas de medição associadas e, em uma segunda etapa, utiliza essas informações para estabelecer uma relação. obter um resultado de medição de uma indicação (JCGM 200: 2012).

1.4.8.2. Calibração de viscosímetros rotacionais e reômetros

Como o propósito da utilização de um viscosímetro rotacional ou de um reômetro não são as mesmas em todas as condições ou testes, o método de calibração usado deve atender às particularidades de cada situação. Assim, podem ser considerados dois métodos de calibração para que os resultados obtidos se aproximem dos valores reais.

1.4.8.3. Método direto

O método direto para calibração de um viscosímetro rotacional ou de um reômetro requer a calibração separada das várias grandezas medidas que irão contribuir para a mensuranda, ou seja, é necessária a calibração do torque, da velocidade angular, das dimensões (diâmetros e ângulos) das geometrias de medição, do “gap” de medição, e ainda da temperatura.

O método direto é descrito nas normas: DIN 53019-2; ASTM E2510-07 (para calibração de torque) e ASTM E 2509-15 (para calibração de temperatura).

1.4.8.4. Método indireto

O método indireto para a calibração de um reômetro é descrito na norma ASTM E2975. O procedimento de calibração consiste em determinar o fator de correção, F , para a geometria de medição selecionada em todo o intervalo de viscosidade, por alteração da velocidade de rotação, i.e. em modo de taxa de corte controlada (*CR mode*), ou do torque, i.e. em modo de tensão de corte controlada (*CS mode*), usando um MRC newtoniano. O fator F é definido como a razão entre o valor de viscosidade do MRC utilizado e a média das medições de viscosidade efetuadas do viscosímetro à temperatura de teste de 20 °C.

As grandezas de entrada são específicas para um determinado princípio de medição. Na lista seguinte estão apresentadas algumas grandezas que atualmente se consideram significativas ao determinar a viscosidade de líquidos não-newtonianos usando viscosímetros e reômetros rotacionais.

- Temperatura (aumento drástico da incerteza em altas taxas de corte devido ao aquecimento por fricção);
- Torque;
- Dimensões (raios, comprimentos, ângulos);
- Correção do efeito final (Highgate & Whorlow, 1969; Bauer & Boese, 1990; Kelessidis *et al.*, 2010; Wein *et al.*, 2015);
- Modelo matemático (escolha da localização representativa, aproximação “gap estreito”);
- Tempo de medição (afeta a temperatura através do aquecimento por fricção e formação do campo de fluxo dentro do intervalo (Giesekus & Langer, 1977);
- Velocidade de rotação;
- Repetibilidade;
- Reprodutibilidade;

- Histórico de corte;
- Partículas e deslizamento na parede (*wall slip*) as considerações secundárias para o CRM em comparação com o acima mencionado.

As grandezas listadas não são apenas significativas para a determinação da incerteza da viscosidade de um MRC. Estas também representam os parâmetros que devem ser controlados com cuidado ao aplicar o MRC à calibração de reômetros subsequentes.

1.4.9. MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Segundo a norma ISO 17034 (ISO 17034: 2016) designa-se por Material de Referência (MR) um material, suficientemente homogêneo e estável em relação a uma ou mais propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas. Por sua vez a mesma norma designa como Material de Referência Certificado (MRC) um MR caracterizado por um procedimento metrologicamente válido para uma ou mais propriedades especificadas, acompanhado por um certificado de material de referência que fornece o(s) valor(es) da(s) propriedade(s) especificada(s), a sua(s) incerteza(s) e uma declaração da rastreabilidade metrológica associada.

Como já foi referido os materiais de referência tem elevada importância visto à sua aplicação e função tanto para indústria como para os laboratórios de calibração e de ensaio acreditados. Ao contrário dos materiais não-newtonianos, existem MRC newtonianos.

Devido à vasta aplicação dos materiais não-newtonianos e ao seu distinto e instável comportamento reológico, é de grande importância a existência de um MRC para estes materiais. Desta forma, o seu desenvolvimento, conhecimento e aplicação seriam melhorados, bem como a prevenção de problemas, salvaguardando o ser-humano e o ambiente.

Segundo a norma ISO 17034 (ISO 17034: 2016) os passos descritos para desenvolvimento de um MRC são: (ISO 17034: 2016): (1) definição do material de referência quanto à matriz, às grandezas a serem certificadas, aos seus valores e à incerteza correspondente; (2) elaboração do procedimento de amostragem e do procedimento de preparação de amostras; (3) seleção de métodos de medida apropriados para testes de homogeneidade e estabilidade; (4) planificação da caracterização do MR; (5) amostragem; (6) preparação das amostras; (7) escolha de métodos de caracterização adequados; (8) teste de homogeneidade; (9) teste de estabilidade; (10) caracterização do MR; (11) Combinação dos resultados dos testes de homogeneidade, de estabilidade e da caracterização, incluindo uma avaliação completa da incerteza

1.4.9.1. Teste de Estabilidade

De acordo com a abordagem descrita no Guia 35 da ISO (ISO GUIDE 35:2006), o modelo ANOVA pode ser utilizado para deduzir parâmetros de um critério sobre a estabilidade de potenciais MRC. Dada a inexistência de modelo físico-químico que descreva o mecanismo de degradação destes candidatos a MRC, a regressão linear irá ser usado como modelo empírico (equação 1-1).

Equação 1-1-Modelo regressão linear

$$\bar{Y} = b_0 + b_1 \bar{X}$$

O declive da curva de regressão linear foi calculado a partir da relação apresentada na equação 1-2.

Equação 1-2- Cálculo do declive da curva de regressão linear

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^j (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^j (X_i - \bar{X})^2}$$

onde \bar{X} é a média de dias entre leituras e \bar{Y} a média do valor da viscosidade complexa, segundo (ISO GUIDE 35:2006), para cada solução.

O valor da ordenada da origem foi calculado usando a relação descrita na equação 1-3.

Equação 1-3- Valor da ordenada na origem da curva de regressão linear

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

O desvio-padrão dos pontos ao longo da linha foi obtido através da raiz quadrada da equação 1-4.

Equação 1-4- Desvio-padrão

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^j (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{J - 2}$$

A incerteza associada ao declive foi calculada usando a equação 1-5.

Equação 1-5- Incerteza associada ao declive da curva de regressão linear

$$S(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^j (X_i - \bar{X})^2}}$$

A comparação do produto do fator t da distribuição t -Student para $J-2$ graus de liberdade e $p = 0,95$ (nível de confiança de 95 %) por $s(b_1)$ com o valor absoluto do declive, $|b_1| < t_{0,95;J-2}.s(b_1)$, é a condição que nos permite concluir sobre a estabilidade segundo este modelo linear, do valor da grandeza mediada, i.e. a viscosidade complexa, em função do tempo, i.e. o número de dias, X .

Capítulo 2 Materiais e Métodos

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

2.1.1. Constituição do reómetro

As geometrias superiores são colocadas na parte inferior da cabeça do reómetro, figura 0 1 (a). Esta parte é constituída por um elevador que permite subir e descer consoante as especificações da geometria e o que é indicado no software (Thermo Scientific™ Haake™ Rheowin™). É possível visualizar na figura 2-1 a cabeça do reómetro com mais pormenor. Esta é constituída por um motor com inercia extremamente baixa, dois rolamentos verticais e um horizontal, um codificador ótico para alta resolução angular e um encaixe para rotor no eixo do motor. Localizado próximo do centro do reómetro (figura 0 2 b) existe uma plataforma onde é colocada a base da geometria. Por baixo da geometria ficará o *peltier* (universal temperature control unit (utc)), responsável controlo da temperatura da amostra, dentro de um intervalo entre $[-60;185]$ °c, que estará colocada na estrutura inferior. Na base do reómetro (figura 0 3 c) encontra-se um painel onde é possível controlar a configurações básicas, como subir e descer a cabeça do reómetro, temperatura e gap.

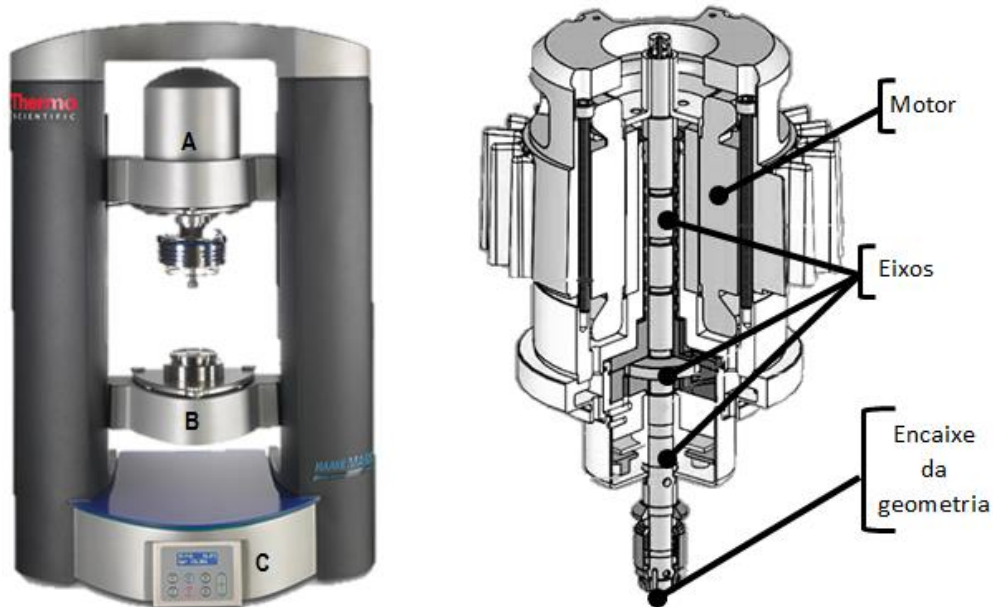


Figura 2-1 – I: Imagem do reómetro HAAKE MARS III da Thermo Scientific (A: Cabeça do reómetro; B: Base de medição e C: Painel de controlo; II: Esquema da cabeça do reómetro (corte frontal) (Thermo Fisher Scientific , 2015)

2.1.1.1. Geometrias de medição

Para fazer os testes reológicos foram utilizados três tipos de geometrias: Cone-Prato (CP) (figura 2-2), Prato-Prato (PP) (figura 2-3), e Cilindro concêntrico (CC) (figura 2-4), . (NIST, 2001).

2.1.1.2. Cone-Prato (CP)

Este tipo de geometria pode ser utilizado em praticamente todo o tipo de fluidos (fluidos que apresentam viscosidades entre $[0; 1]$ Pa.s). A quantidade de amostra utilizada é muito reduzida aproximadamente 0,1 ml, este fator não só permite rentabilizar a amostra mas, também, um rápido equilíbrio térmico e uma limpeza rápida. No entanto, as medições estão condicionadas ao tamanho máximo das partículas, d , existentes na amostra, isto é, terão de ser cerca de 10 x inferiores ao

gap de medição. Por exemplo, se o gap de medição for 40 mm o tamanho máximo das partículas deverá ser 4 mm. Segundo a parte 1 da norma ISO 2884) (ISO 2884-1, 1999) a características da geometria CP deverão estar de acordo com o descrito na tabela 2-1.

Tabela 2-1 - Características da geometria cone-prato (CP) segundo a norma ISO 2884-1

Intervalo de medição da viscosidade	[0, 1] Pa.s
Velocidade rotacional	(750 ± 10) rpm
Diâmetro do cone (2r)	Depende da velocidade, do ângulo e do torque, normalmente 24 mm
Ângulo do Cone (θ)	0,5° ± 2'
Taxa de corte	9 000 s ⁻¹

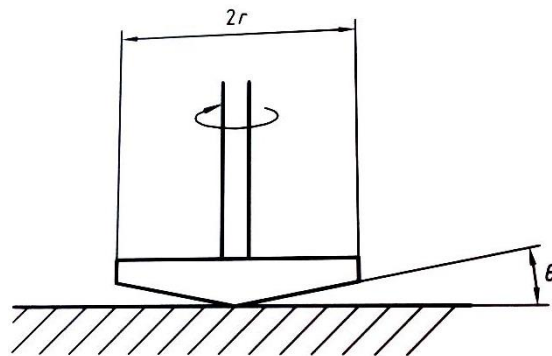


Figura 2-2 - Esquema da geometria cone-prato (ISO 2884-1, 1999)

2.1.1.3. Prato-Prato (PP)

A geometria prato-prato (PP) é indicada para medir fluidos muito viscosos, como pastas ou géis. O gap, H (na figura 2-3), indicado para esta estrutura será entre 0,5 e 1,0 mm. Com esta geometria é possível modificar o gap e adapta-lo à amostra a analisar, isto é, para amostras menos viscosas o gap terá de ser inferior face à análise de amostras mais viscosas. (NIST, 2001)

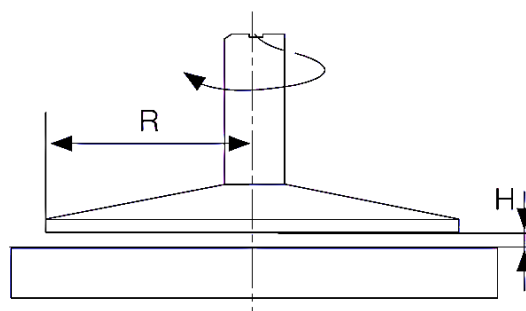


Figura 2-3- Esquema da geometria prato-prato (Mezger T. G., 2014)

2.1.1.4. Cilindro-concêntrico (CC)

Este tipo de geometria é frequentemente utilizada nos fluidos com viscosidades mais baixas. A forma cilíndrica da estrutura inferior permite que durante os testes reológicos a amostra não saia da área de ensaio, tal não seria possível nas outras geometrias visto quando se utilizam materiais pouco viscosos existe a possibilidade de começarem a sair da área de medição. Como apenas uma pequena área da amostra se encontra em contacto com ambiente exterior o seu controlo térmico é mais fácil comparando com as outras geometrias. Existem três tipos de estruturas CC alternativas: a) gap duplo, permite uma melhor estabilização térmica, b) cone e prato na parte

inferior c) cavidade oca na base da estrutura geometria superior (figura 2-4) (ISO 3219, 1993) (NIST, 2001).

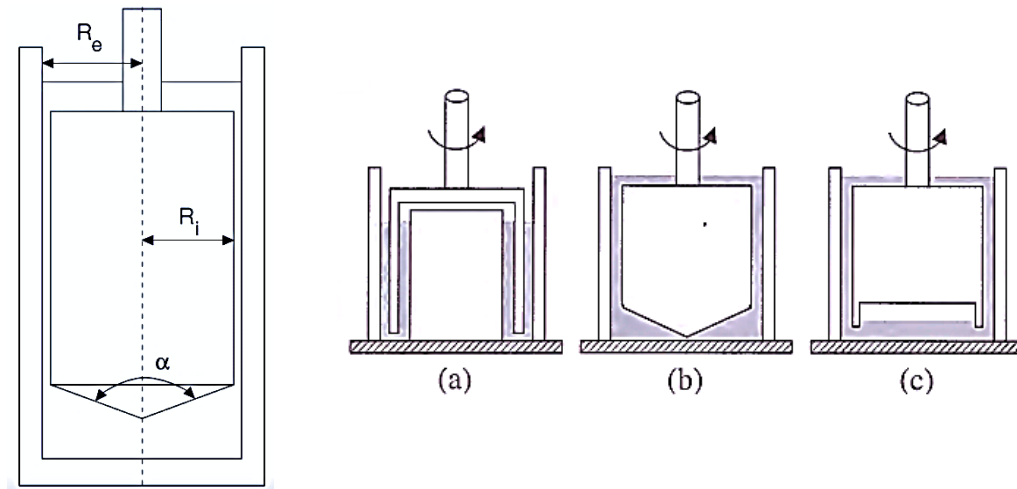


Figura 2-4 – Esquema da geometria cilindro concêntrico (Mezger T., 2015) e de outras geometrias possíveis (a), b) e c)) (NIST, 2001)

2.1.2. Reômetro HAAKE MARS (III)

Este reômetro rotacional permite fazer uma análise detalhada do comportamento dos materiais com a variação da temperatura bem como estudar as suas propriedades reológicas. É possível através de testes rotacionais e oscilatórios estudar o comportamento dos materiais. Dependendo do material que se analisa dever-se-á escolher a geometria que melhor se adapta ao material a ser analisado. Neste caso, existe, como foi indicado, a possibilidade de utilizar os três tipos de geometrias, cujo material é titânio. É importante referir que para cada modelo há ainda várias variações que podem ser mais indicadas para casos específicos.

O titânio foi eleito material de constituição das geometrias devido à sua elevada resistência, condutividade térmica e pela sua baixa capacidade oxidativa. É possível através deste reômetro aplicar diferentes testes como controlo da deformação e controlo da taxa e tensão de corte (*controlled rate and controlled shear*), com rotação e/ou oscilação.

2.2. Métodos

2.2.1. Calibração do reômetro

2.2.1.1. Ajuste da Inércia

No início de cada dia de medição foi feita a calibração da inércia quanto ao motor e à geometria que seria utilizada na calibração. Numa desses ensaios não se realizou a calibração e permitiu comparar a influência da inércia nos resultados.

2.2.1.2. Calibração da indicação de temperatura

Conforme referido a calibração da temperatura de qualquer sistema de medição é fulcral para que os resultados obtidos sejam próximos dos valores verdadeiros.

Com esse objetivo foram realizados cinco ciclos de medição tendo sido efetuadas 10 medições de viscosidade por cada temperatura. Os testes foram realizados em dias distintos com o óleo de referência APN415 (Paragon Scientific). Foi utilizada uma taxa de corte de 10 s^{-1} para todos os ensaios, no entanto variou-se o tempo de medição em cada temperatura e o tempo de integração dos valores de medição. Na tabela 2-3 estão apresentados os valores selecionados para cada teste que correspondem a cada medição. Após estes testes procedeu-se à calibração direta (ASTM E2509-14) e indireta (DIN 53019-2) da temperatura.

Foram realizados testes em diferentes dias, recorrendo ao mesmo óleo (APN 415) e utilizando a geometria de CP. As temperaturas selecionadas para os testes foram: 20°C , 25°C , 40°C e 50°C .

De forma a indagar se o tempo de estabilização entre as temperaturas poderia estar na origem nos crescentes erros relativos, no 4º e 5º teste foram selecionados os mesmos parâmetros. No entanto, o tempo de estabilização térmica para o 5º teste foi três vezes superior ao 4º.

Tabela 2-2 - Parâmetros escolhidos para cada teste de calibração em temperatura em modo indireto, realizados em dias diferentes, com o óleo de referência APN 415 (Paragon Scientific).

Nº teste	Taxa de corte (s ⁻¹)	Tempo de estabilização entre temperaturas(s)	Duração de cada medição (s)	Tempo de integração de cada medição(s)
1º	10	600	3	0,15
2º			30	3
3º			40	12
4º			60	18
5º		900	60	18
6º		900 → [20; 25]º C	70	21
		1200→ [25-40] ° C		
		900 → [40; 50] °C		

2.2.1.2.1. Calibração direta

Para a calibração direta da indicação de temperatura do termómetro resistência de platina (TRP) de 100 ohm do reômetro (MARS III, Thermo Scientific), aquando a utilização da geometria de medição PP utilizou-se o TRP de 100 ohm (MKT50, Anton Paar) e um óleo 10.000AW (DKD).

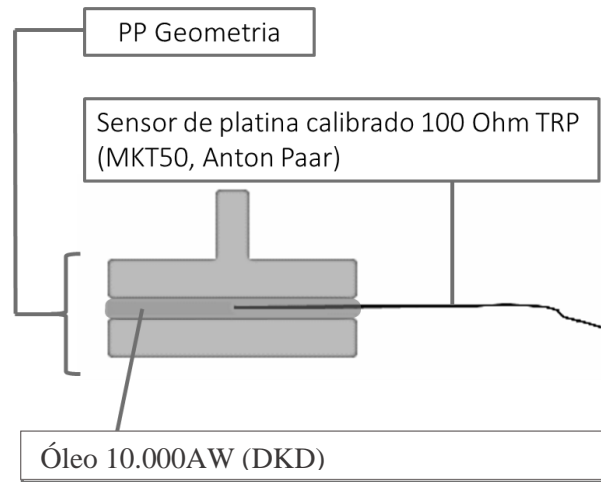


Figura 2-5- Esquema da montagem utilizado para a calibração direta.

O TRP de referência foi colocado entre as duas geometrias PP dentro da amostra de óleo. Iniciou-se o ensaio da calibração térmica para as temperaturas 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C e 50 °C. Para cada temperatura foram efetuadas dez medições no intervalo de tempo de 60 s onde se registou a temperatura indicada pelo TRP do reómetro e pelo TRP de referência. Entre cada intervalo de temperatura aplicou-se uma estabilização de 1800 s.

Para calcular os erros médios relativos obtidos durante a calibração utilizando o *default 1* do reómetro. O erro médio relativo, $\frac{\delta t_{reómetro}}{t}$ foi calculado através equação 2-6.

Equação 2-6- Cálculo do erro médio relativo da indicação de temperatura do reómetro

$$\delta t_{reómetro} t(\%) = \frac{t_{reómetro} - t_{TRP ref.}}{t_{reómetro}} \times 100$$

Para cada teste novo foi aplicada uma nova correção tendo em conta os valores dos testes anteriores. Esta correção correspondia à diferença entre a temperatura do reómetro e a temperatura do TRP (erro médio). Assumiu-se que o reómetro não guardava as correções anteriores colocadas no sistema, portanto os valores registados eram os anteriores mais os valores novos. Como nesta calibração não se obtiveram erros médios relativos satisfatórios decidiu-se fazer nova correção utilizando o *default 2*.

2.2.1.2.2. Calibração Indireta

Depois da calibração direta estar finalizada, isto é, quando se conseguiram obter erros médios relativos $\leq |1|$, prosseguiu-se para a calibração indireta utilizando 2 geometrias de medição diferentes: CP e CC recorrendo ao óleo de referência APN 26 (Paragon Scientific). Tendo em conta os valores de viscosidade do óleo de referência, foi possível verificar se a calibração direta da temperatura tinha sido bem-sucedida. Para tal, optou-se por fazer um teste rotacional para cinco temperaturas distintas (20 °C, 25 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C) com uma taxa de corte 10 s⁻¹. Para cada temperatura foram realizados dez ensaios de 60 s e o tempo de estabilização térmica entre temperaturas foi de 1800 s.

2.2.2. Candidatos a materiais não-newtonianos

2.2.2.1. Escolha e preparação

2.2.2.1.1. Caracterização reológica

2.2.2.1.1.1. Testes oscilatórios

Iniciaram-se os testes reológicos após a calibração do aparelho quanto à inércia do motor e da geometria PP (PP30TiL, Thermo Scientific). Procedeu-se ao teste de varrimento de amplitude com controlo da deformação no intervalo de [0,01; 100] %, para uma frequência constante de 1,596 Hz, com recolha de informação em 20 pontos a uma temperatura de 20 °C.

Traçaram-se os gráficos do $\log G'$ e $\log G''$ em função da deformação de corte e da tensão de deformação e, com a análise da região LVE decidiu-se qual o valor de deformação de corte que assegura a não deformação do material durante o teste de frequência.

Tendo em conta a análise da linearidade das funções logarítmicas G' e G'' em função da deformação de corte no intervalo de [0,01; 100] % foi selecionada a deformação de corte a ser aplicada no teste de frequência da amostra a analisar-se. Esta análise foi facilitada através da análise da reta de regressão de γ ($\gamma_i - \gamma_{i-1}$). O ponto máximo de γ para o qual ainda foi possível a obtenção coeficiente de determinação $R \geq 0,9990$ foi o valor de γ escolhido para ser aplicado no teste de frequência.

O teste de varrimento de amplitude permite ainda a análise da tensão de cedência, τ_y , e da tensão de escoamento, τ_f . Esta análise é possível através do gráfico $\log G'$ e $\log G''$ em função do \log da tensão de deformação, τ . O τ_y é a tensão para a qual a componente elástica do material começa a atingir valores mais baixos. O τ_f quando é a tensão para a qual a componente elástica e a componente viscosa do material se igualam, i.e. $\log G' = \log G''$.

Após a seleção do valor da deformação de corte, procedeu-se ao teste de frequência variando a frequência angular, ω , de [100;0,01] rad/s. Com este teste é possível analisar o comportamento reológico do material traçando-se o gráfico $\log G'$, $\log G''$ e \log da viscosidade dinâmica em função da frequência e da frequência angular.

2.2.2.1.2. Soluções aquosas

Com o objetivo de estudar o comportamento reológico de soluções não-newtonianas solúveis em água prepararam-se três materiais com comportamentos reológicos diferentes:

- Soluções aquosas de álcool polivinílico (PVA) e borato de sódio (Borax): que apresenta um comportamento inicial viscoso ($G'' > G'$) e depois um comportamento elástico ($G' > G''$) (reopessante);
- Soluções aquosas de amido: que inicialmente tem um comportamento elástico ($G' > G''$) e depois viscoso ($G'' > G'$) (reofluidificante);
- Soluções aquosas de hidroxietilcelulose: tem um comportamento permanentemente viscoso ($G'' > G'$) nas soluções menos concentradas (0,005 g/ml e 0,01 g/ml) e para a solução mais concentrada (0,015 g/ml) temos inicialmente um comportamento viscoso no entanto após o ponto de cedência passamos a ter uma solução com comportamento maioritariamente elástico.

2.2.2.1.3. Soluções aquosas de álcool polivinílico e borato de sódio

Escolheram-se três concentrações mássicas distintas que poderiam apresentar comportamentos reológicos diferentes, de acordo com o descrito na tabela 2-4. Uma com concentrações de PVA

(Sigma-Aldrich) e Borax (Dimor) iguais, outra onde a concentração de BORAX é superior e uma última com concentração mais elevada de PVA.

Tabela 2-3 - Composição das soluções aquosas de álcool polivinílico e borato de sódio testadas

	Solução	1	2	3
Álcool polivinílico	V _{Água} (ml)	18	50	40
	m PVA (g)	7,28	2,10	3,20
	Concentração mássica (g/ml)	0,040	0,042	0,080
Borato de sódio	V _{Água} (ml)	18	10	10
	m BORAX (g)	0,72	0,60	0,40
	Concentração mássica (g/ml)	0,04	0,06	0,04

Iniciou-se o teste reológico após a calibração do aparelho quanto à inércia do motor e da geometria prato-prato (PP30TiL). Procedeu-se ao teste de amplitude com controlo de deformação 0,01 % a 100 %, com uma frequência de 1,596 Hz, com recolha de informação em 20 pontos a uma temperatura de 20 °C. De forma a definir a deformação de corte mais adequada a ser utilizada durante o teste de frequência, traçaram-se os gráficos $\log G'$ e $\log G''$ em função do \log da deformação de corte.

Com a análise da região LVE decidiu-se qual o valor da deformação de corte que assegura a não deformação do material durante o teste de frequência. Também foi possível saber o valor da tensão de cedência, τ_y , e da tensão escoamento, τ_f .

Procedeu-se ao teste de frequência para a deformação de corte, γ , 0,1 %, variando a frequência angular, ω , de 100 rad/s a 0,01 rad/s.

Com a análise da região LVE e da linearidade das funções logarítmicas G' e G'' em função da deformação de corte no intervalo de 0,01% a 100%, foi selecionada a deformação de corte de 1%.

2.2.2.1.4. Soluções aquosas de Hidroxietilcelulose

Escolheram-se três concentrações distintas de hidroxietilcelulose (Sigma-Aldrich) que poderiam apresentar comportamentos reológicos diferentes conforme apresentado na tabela 2-5

Tabela 2-4 - Composição das soluções de hidroxietilcelulose testadas e condições utilizadas para a sua preparação.

Hidroxietilcelulose (g)	0,1	0,2	0,3
Água (ml)	20		
Observações	30 min de agitação 300 rpm		
Concentração mássica (g/ml)	0,005	0,01	0,015

Igualmente como foi feito para o ponto 2.3.2.1.1 de forma a obter os resultados mais próximos da realidade, foi estudado o comportamento reológico das soluções no dia em que eram produzidas e foram guardadas em frascos âmbar com tampa de rosca larga, conservando as suas características físico-químicas para futuros testes reológicos com o objetivo de estudar a conservação das propriedades reológicas tendo em conta estas condições de armazenamento.

O seguinte procedimento foi utilizado na elaboração de todas as soluções aquosas de hidroxietilcelulose, variando apenas as quantidades do reagente de forma a corresponder com as concentrações presentes na tabela 2-5.

Para a solução com concentração 0,005 g/ml pesaram-se 0,1 g de hidroxietilcelulose e mediram-se 20 ml de água mili-Q. Numa placa de agitação, a 300 rpm, agitou-se a solução durante 30 min a uma temperatura de 20 °C.

Procedeu-se ao teste de varrimento de amplitude com controlo de deformação 0,01 % a 100 %, com uma frequência de 1,596 Hz, com recolha de informação em 20 pontos a uma temperatura de 20 °C.

De forma a definir a deformação de corte mais adequada a ser utilizada durante o teste de frequência, traçaram-se os gráficos $\log G'$ e $\log G''$ em função do \log da deformação de corte. Com a análise da região LVE) decidiu-se qual o valor da deformação de corte que assegura a não deformação do material durante o teste de frequência.

Todos os resultados reológicos apresentados em seguida foram obtidos segundo o raciocínio apresentado no ponto 1.1.1.1.

2.2.2.1.5. Soluções aquosas de amido

No estudo do comportamento reológico do amido foi utilizado amido proveniente da batata (PanReac AppliChem).

Inicialmente utilizaram-se três frações mássicas distintas de amido, 48 cg/g, 54 cg/g e 60 cg/g. Como a solução de fração mássica 60 cg/g apresenta-se como um sólido decidiu-se não a utilizar como teste reológico. Preparou-se a solução de 48 cg/g, fizeram-se as medições reológicas e na semana seguinte, quando se iam fazer novas medições, a solução encontrava-se com fungos filamentosos. Devido ao acontecimento adicionou-se às soluções de 48 cg/g e 54 cg/g ácido sórbico como conservante.

Na tabela 2-6 encontram-se as quantidades medidas para as soluções aquosas de fração mássica em amido de 48 cg/g e 54 cg/g. Para a sua execução foi aplicado o mesmo procedimento experimental que está explicado em seguida para a solução de 48 cg/g:

Pesaram-se 24,0 g de amido e 0,24 g de ácido sórbico. Mediram-se 26 ml de água mili-Q. Numa placa de agitação adicionou-se a água aos dois solutos. A solução foi agitada, aproximadamente por 12 minutos à temperatura de 20°C, até a sua homogeneização.

Tabela 2-5 - Composição das soluções aquosas de amido testadas e condições utilizadas para a sua preparação.

Fração mássica (cg/g)	48	54
Concentração (g/ml)	0,9	1,2
Água (ml)	26	23
Amido (g)	24	27
Ácido sórbico	0,24	0,27
t (°C)	20	
t (min)	12	

O critério utilizado no estudo do comportamento reológico destas soluções foi igual ao explicado nos estudos anteriores 2.3.2.1.1.1

2.2.2.1.6. SOLUÇÕES NÃO-AQUOSAS

2.2.2.1.6.1. Solução de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene em ciclohexano

Como solução de base não-aquosa foi escolhido o composto polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene (17% Wt, Aldrich Chemistry). Decidiu-se utilizar como solvente o hexano, visto que, após o estudo dos solventes apropriados (que apresentassem solubilidade entre 7.7 e 9.4) (**Sigma Aldrich, 2018**) o ciclohexano (99,9%, Fisher Chemical) era o mais apropriado tendo em conta a sua implicação na saúde, ambiente e a sua capacidade de autoignição/inflamação (no anexo II encontra-se o estudo detalhado para a escolha do solvente).

A solução (constituída por 5 g de Polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene em 100 g de ciclohexano) foi preparada recorrendo a máscara de proteção das vias respiratórias, luvas de nitrilo e óculos de proteção. Na *hotte* preparou-se a solução num frasco escuro âmbar com tampa. Ficou em agitação durante 1 hora, sem aquecimento e com supervisão.

O teste reológico utilizado no estudo do seu comportamento foi o apresentado no ponto 2.3.2.1.1.1

É importante referir que inicialmente esta solução foi também preparada com o óleo Baysilone e devido à sua solubilidade não estar dentro dos parâmetros necessários para a dissolução do composto, nunca foi possível a dissolução do mesmo. Por essa razão foi necessário fazer uma pesquisa sobre as suas características, ainda pouco estudadas.

Capítulo 3 Resultados

3. Resultados

O seguinte capítulo apresenta os resultados obtidos dos testes realizados no reômetro. A primeira parte refere-se à influência da calibração nos resultados, a segunda parte retrata os resultados obtidos no estudo reológico dos materiais selecionados e respetivo estudo da degradação ao longo do tempo e do seu potencial para MRC.

3.1. Inércia

Na figura 3-6 estão representadas duas situações A e B. No primeiro caso (A) não foi feita a calibração da inércia antes de iniciar o teste de calibração indireta da temperatura. Pode-se observar que temos erros negativos de 3619 % a 88367 %. No caso B, com a calibração da inércia, obtemos erros máximos, tanto negativos como positivos, de 4%.

Pode-se assim concluir que a calibração da inércia da geometria e do motor são essências para se obterem resultados próximos dos verdadeiros, isto é, dos indicados pelo fornecedor.

Durante os ensaios também se estudou a influência da inércia apenas da geometria e não a do motor. Durante os ensaios a velocidade de rotação ficou descontrolada o que impossibilitou também que os resultados fossem próximos dos valores verdadeiros.

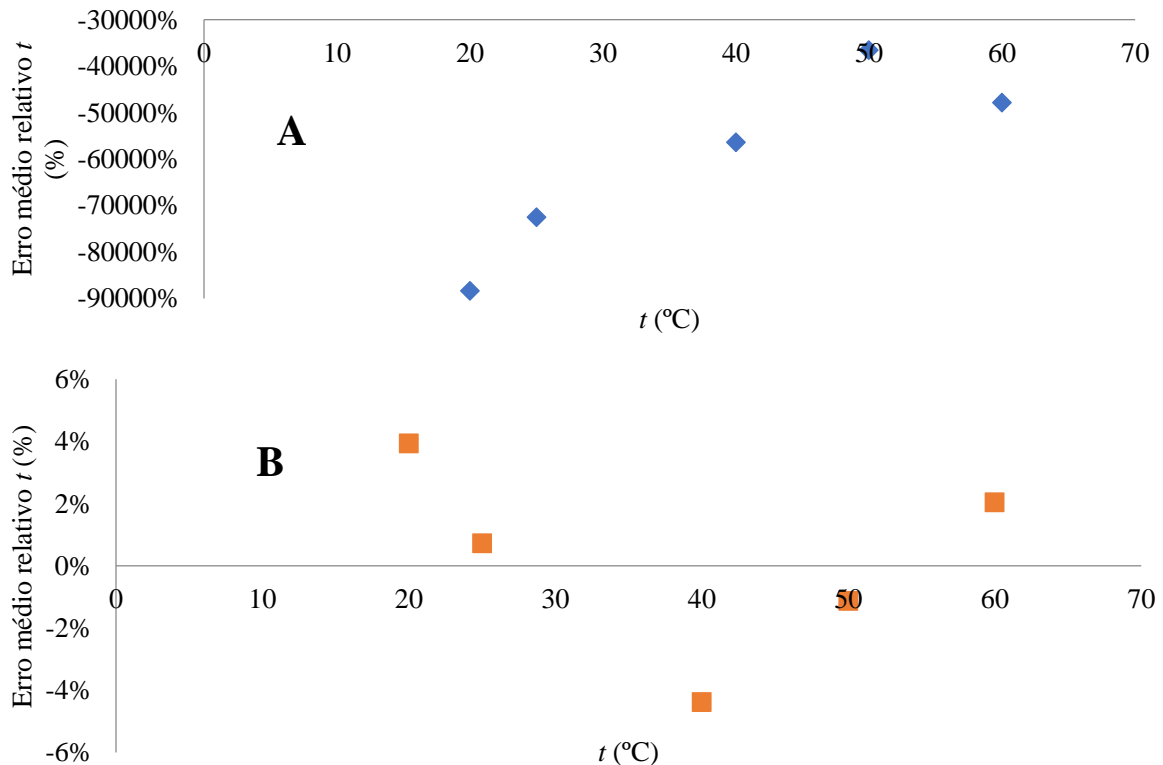


Figura 3-1- Influência da inércia na viscosidade do óleo padrão APN26 utilizando a estrutura CC25DIN Ti, no teste de rotação com controlo da taxa de corte $10,0 \text{ s}^{-1}$, 10 medições com duração de 600 s para as temperaturas 20 °C; 25 °C; 40 °C; 50 °C; 60 °C, com estabilização térmica de 1800 s em cada intervalo. A- Teste de controlo taxa corte sem calibração da inércia. B- Teste de controlo da taxa corte com calibração da inércia.

3.2. TEMPERATURA

Na figura 3-2 é possível verificar essa disparidade. Foram realizados testes em diferentes dias, recorrendo ao mesmo óleo (APN 415) e utilizando a geometria CP. Foram realizados ensaios nas seguintes temperaturas: 20 °C, 25 °C, 40 °C e 50 °C. Aos 20 °C obtiveram-se os erros mais

baixos, isto é, os valores obtidos foram mais próximos do valor de referência do óleo. Com o aumento da temperatura verificou-se um maior afastamento do valor medido ao valor verdadeiro, havendo assim um aumento gradual do erro com o aumento da temperatura.

No entanto, para o último teste (70 s; 21 s) verificou-se um erro superior para as temperaturas inferiores e um erro menor para a temperatura máxima de 50 °C.

De forma a compreender se o tempo de estabilização entre as temperaturas poderia estar na origem nos crescentes erros relativos, no 4º e 5º teste foram selecionados os mesmos parâmetros, no entanto, o tempo de estabilização térmica para o 5º teste foi três vezes superior ao 4º. Os resultados foram muito semelhantes, concluindo-se que o tempo de estabilização não seria a razão da diferença entre os resultados.

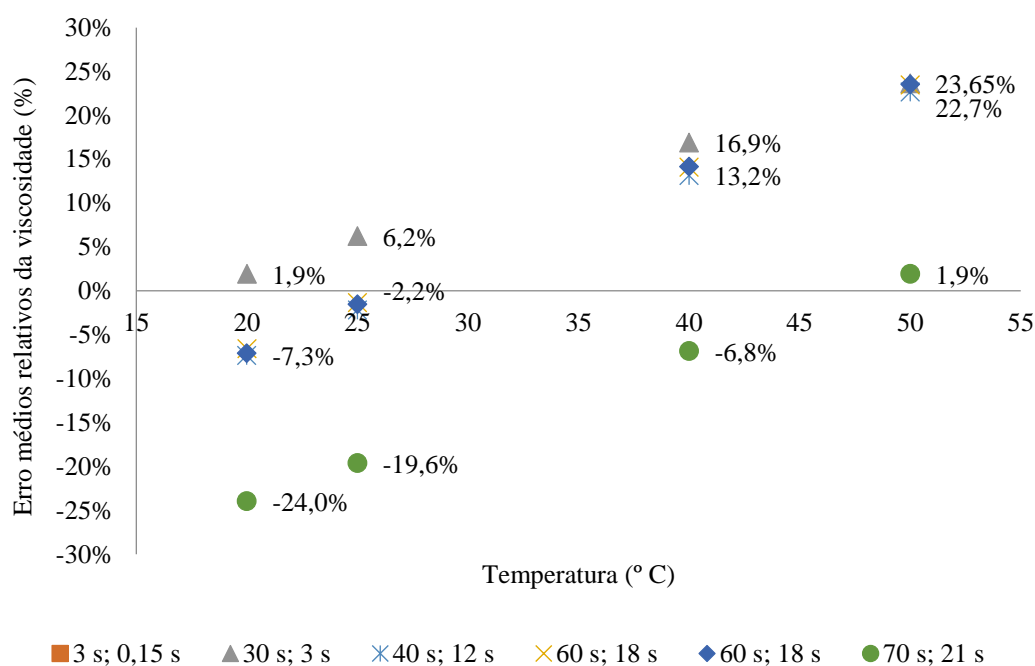


Figura 3-2- Erro médios relativos da viscosidade (%) em função da temperatura (°C) num intervalo de temperaturas de [20, 50] °C. Total de cinco testes para o intervalo de temperatura indicado e 10 medições por temperatura. Os testes foram realizados em dias distintos com o óleo de referência APN415. O Controlo da taxa de corte foi de 10 s^{-1} para todos os ensaios, com variação do tempo de medição em cada temperatura e do tempo de integração, utilizando geometria CP.

3.3. CALIBRAÇÃO DIRETA

Na tabela 3-6 estão apresentados os erros médios relativos obtidos durante a calibração utilizando o *default 1* do reómetro

Para cada novo teste foi aplicada uma nova correção tendo em conta os valores dos testes anteriores. Esta correção correspondia à diferença entre a temperatura do reómetro e a temperatura do TRP (erro médio). Assumiu-se que o reómetro não guardava as correções anteriores colocadas no sistema, portanto os valores registados eram os anteriores mais os novos valores.

Como nesta calibração não se obtiveram erros médios relativos satisfatórios decidiu-se fazer nova correção utilizando o *default 2*.

Tabela 3-1- Erros médios relativos em temperatura, δt , obtidos durante a calibração utilizando termómetro resistência de platina (PRT) de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o

default 1 do reómetro, assumindo que as correções da temperatura atribuídas anteriormente quando apagadas e substituídas seriam eliminadas do sistema do reómetro Para medições realizadas em dias diferentes e num intervalo de temperatura entre 20 °C e 50 °C, com o óleo de referência 10 000 AW (DKD) e a geometria PP.

Dia	1	2	3	4	5	6
t (°C)	$\frac{\delta t_{reómetro}}{t}$ (%)					
20	-2%	-2%	0%	-1%	-1%	3%
25	4%	-1%	0%	1%	1%	2%
30	7%	-1%	-3%	0%	1%	0%
35	10%	3%	0%	3%	2%	0%
40	12%	-1%	-1%	-2%	1%	-2%
45	14%	1%	1%	1%	7%	5%
50	17%	-	16%	4%	10%	7%

No *default 2* assumiu-se que o reómetro guardava as correções, portanto nos novos ensaios apenas se colocava o novo erro obtido. No entanto, como se pode observar pela tabela 3-7 os erros médios relativos foram superiores aos obtidos com o método anterior. Assim, assumiu-se que o reómetro não guarda as correções já utilizadas. Ao serem apagadas, deixam de fazer parte do sistema.

Posto isto analisou-se o gráfico semelhante ao gráfico 3-7, erro médio relativo em função da temperatura e verificou-se que havia um comportamento entre os [20; 40] °C e outro entre os [40; 50] °C. Assim decidiu-se traçar duas retas distintas, uma para o intervalo de temperaturas [20; 40]°C e outra para o intervalo [40; 50] °C, conforme apresentado no gráfico 3-8, exemplo para as medições feitas a 7 de fevereiro.

Tabela 3-2- Erros médios relativos em temperatura obtidos durante a calibração utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o *default 1* do reómetro Para medições realizadas em dias diferentes e no intervalo de temperatura de [20;60]°C, com o óleo de referência 10 000 AW (DKD) e a geometria PP.

t (°C)	7	08-fev	08-fev	09-fev	14-fev
Erro médio relativo em temperatura (%)					
20	0%	0%	0%	0%	0%
25	3%	5%	-3%	6%	6%
30	5%	9%	-5%	10%	10%
35	7%	12%	-7%	12%	12%
40	8%	14%	-8%	14%	14%
45	9%	16%	-9%	16%	16%
50	10%	17%	-6%	16%	16%
55	11%	18%	-4%	15%	-

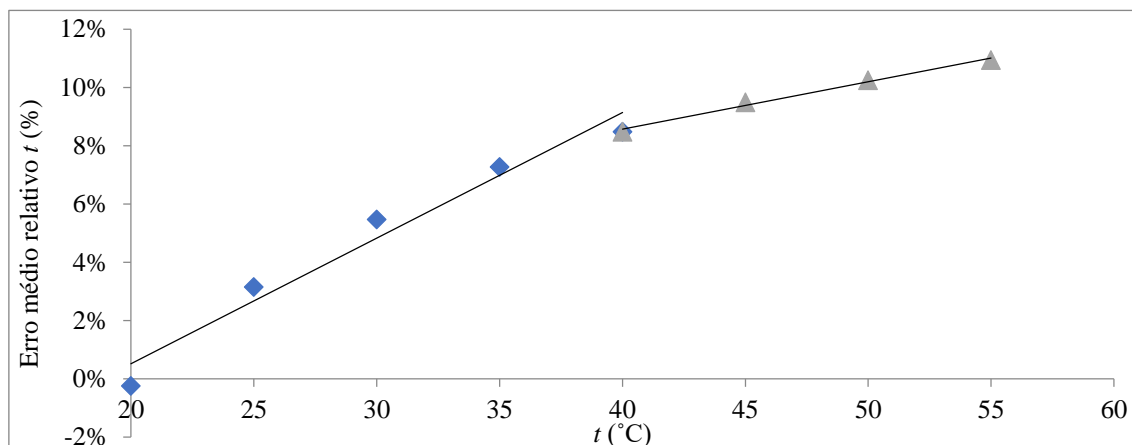


Figura 3-3- Erros médios relativos em temperatura obtidos durante a calibração utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o *default* 1 para o intervalo de temperatura de [20; 40] °C e o *default* 2 para o intervalo de temperatura de [40; 60] °C do reômetro. As medições foram realizadas com o óleo de referência 10 000 AW (DKD) e a geometria PP.

A partir desta análise decidiu-se calibrar a temperatura utilizando dois *defaults*. Apagaram-se todas as correções que tinham sido feitas e voltou-se a fazer a medição da temperatura. Desta vez, entre [20; 40] °C utilizando *default* 1 e utilizando o *default* 2 entre os [40; 60] °C. Calcularam-se os erros e foi colocada a nova correção para cada um dos *defaults*. Desta forma a temperatura medida pela PRT apresentou valores muito próximos dos indicados pelo reômetro, conforme o presente na tabela 3-8. Obtiveram-se erros médios relativos máximos de 1% (tanto negativos como positivos). Assim, para ensaios realizados no intervalo de temperaturas 20 °C a 40 °C foi estipulado que se deve selecionar, antes de iniciar o teste, o *default* 1 e para ensaios no intervalo de temperatura de [40; 60] °C o *default* 2.

Tabela 3-3 Erros médios relativos em temperatura obtidos durante a calibração direta utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e selecionando o *default* 1 para o intervalo de temperatura de [20; 40] °C e o *default* 2 para intervalo de temperatura de [40; 60] °C do reômetro, assumindo que as correções da temperatura atribuídas anteriormente quando apagadas e substituídas, são eliminadas do sistema do reômetro. As medições foram realizadas com o óleo de referência 10 000 AW (DKD) e a geometria PP.

Default	t média de indicação do Reômetro (°C)	Erro médio relativo da indicação de temperatura (%)
1	20	0%
	25	0%
	30	0%
	35	0%
	40	1%
2	40	-1%
	50	-1%
	60	1%

Com os resultados obtidos foi possível verificar que a calibração tinha sido bem-sucedida visto o erro médio relativo ter diminuído entre 2 % a 12 % face aos ensaios realizados antes da calibração nas condições já descritas. Na tabela 3-9 estão presentes os erros médios relativos obtidos com as

diferentes geometrias. Este ensaio permitiu também concluir que o facto da geometria CC estar mais isolada, isto é, as trocas entre a amostra e o exterior são inferiores face à outra geometria, permite com que os resultados sejam mais próximos dos tabelados.

Tabela 3-4 - Erros médios relativos em temperatura obtidos durante a calibração direta utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e seleccionando o *default* 1 para o intervalo de temperatura de [20; 40] °C e o *default* 2 para intervalo de temperatura de [40; 60] °C. As medições foram realizadas com o óleo de referência APN 26 e as geometrias CP e CC.

t (°C)	Erro médio relativo em t (%)	
	CP	CC
20	5	4
25	5	1
45	7	-4
50	5	-1
60	11	2

3.4. Comparação dos resultados após a calibração direta e indireta da temperatura

Analisando a figura 3-4 é perceptível a diferença significativa dos resultados antes e após calibração. Como os resultados estão aproximados dos valores tabelados, concluiu-se que o reómetro se encontrava apto a analisar amostras cujas viscosidades são desconhecidas.

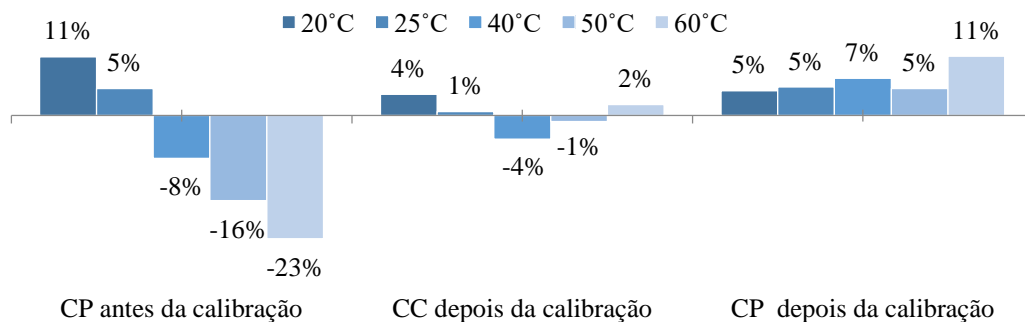


Figura 3-4-Comparação dos erros médios relativos [%] em temperatura obtidos durante a calibração direta utilizando o PRT de 100 Ohm (MKT50, Anton Paar) e seleccionando o *default* 1 para o intervalo de temperatura de [20; 40] °C e o *default* 2 para intervalo de temperatura de [40; 60] °C. As medições foram realizadas com o óleo de referência APN 26 e as geometrias CP e CC.

3.5. Estudo da potencial capacidade para materiais de referência certificado

3.5.1. Soluções aquosas

3.5.1.1. Soluções aquosas de álcool polivinílico e de borato de sódio

A figura 3-10 é um exemplo da tipologia utilizada para definir a deformação de corte mais adequada a ser utilizada durante o teste de frequência traçando-se os gráficos $\log G'$ e $\log G''$ em função do \log da deformação de corte.

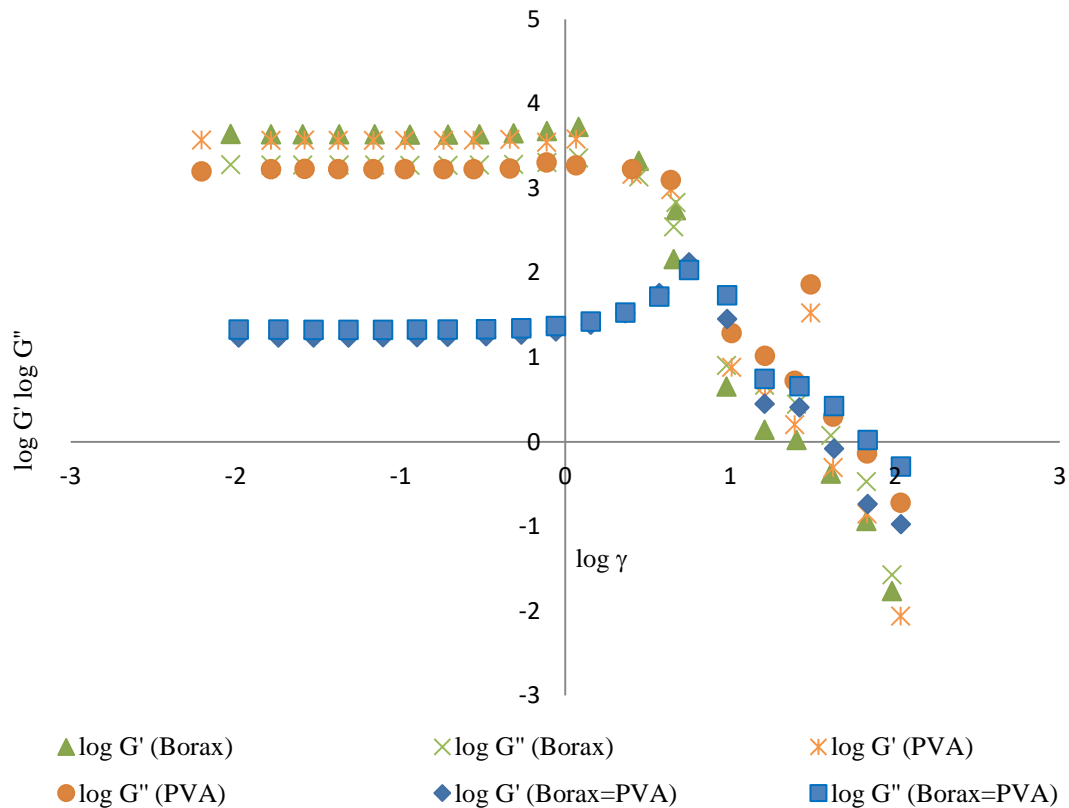


Figura 3-6-Teste de varrimento de amplitude a 20 °C com deformação de corte (γ) no intervalo de [0,01; 100] % com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado nas soluções de álcool polivinílico e borato de sódio. G' modelo de recuperação (elástico) e G'' modelo irreversível (viscoso). Borax=PVA (solução de PVA a 0,040 g/ml e Borax a 0,040 g/ml); Borax (PVAPVA a 0,042 g/ml e Borax a 0,060 g/ml); PVA (Solução de PVAPVA a 0,080 g/ml e Borax a 0,040 g/ml).

Na figura 3-11 está representado o critério escolhido para perceber a linearidade das funções $\log G'$ e $\log G''$ em função da deformação de corte (γ) no intervalo de 0,01% a 100%. Este caso é ilustrativo da solução de PVA (0,04 g/ml) e Borax (0,04 g/ml). A deformação de corte selecionada foi de 0,1%.

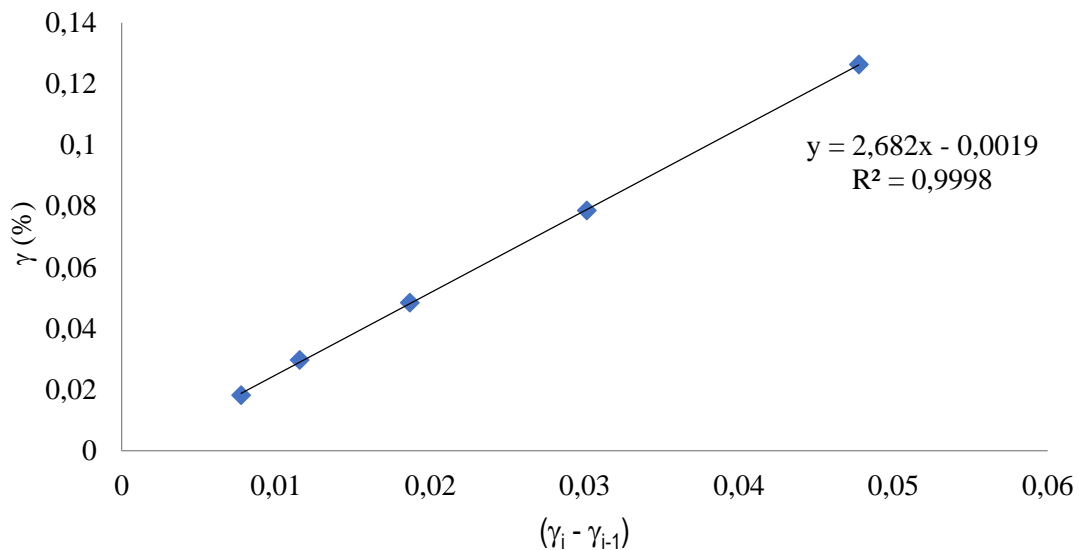


Figura 3-7- Representação gráfica da taxa de deformação, γ , em função de $(\gamma_i - \gamma_{i-1})$, a aplicar no teste de frequência através da reta de regressão obtidos no teste de amplitude com γ 0,01 % a 100 %

Tanto para a solução de PVA (0,042 g/ml) e Borax (0,060 g/ml) como para a solução de PVA (0,080 g/ml) e Borax (0,040 g/ml), foi selecionada a deformação de corte de 1%.

O teste de varrimento de amplitudes permite ainda a análise da tensão de cedência, τ_y , e do ponto de escoamento, τ_f . Recordando o indicado anteriormente o τ_y é o ponto em que a componente elástica começa a atingir valores mais baixos. O τ_f acontece quando a componente elástica e a componente viscosa se igualam, $\log G' = \log G''$. Para a solução de álcool polivinílico (0,04 g/ml) e borato de sódio (0,04 g/ml) $\tau_f = 109,99$ e $\tau_y = 588,64$ Pa.

Para a solução de PVA (0,042 g/ml) e Borax (0,060 g/ml) verifica-se que o seu comportamento é elástico, isto é, encontra-se no estado sólido ou gel, isto porque $G' > G''$. O ponto de cedência acontece 3,49 Pa e começa a haver uma diminuição da propriedade elástica. Após o ponto de escoamento ($\tau_f = 3,75$ Pa) há a inversão desta propriedade e o material tem maior componente viscosa o que significa que neste caso é classificado como um líquido, $G'' > G'$.

Na solução de PVA (0,080 g/ml) e Borax (0,040 g/ml) ao analisarmos a área LVE do material, verifica-se que o seu comportamento é elástico, isto é, encontra-se no estado sólido ou gel, isto porque $G' > G''$. O ponto de cedência acontece 3,49 Pa e começa a haver uma diminuição da propriedade elástica. Após o ponto de escoamento ($\tau_f = 3,75$ Pa) há a inversão desta propriedade e o material tem maior componente viscosa o que significa que neste caso é classificado como um líquido, $G'' > G'$.

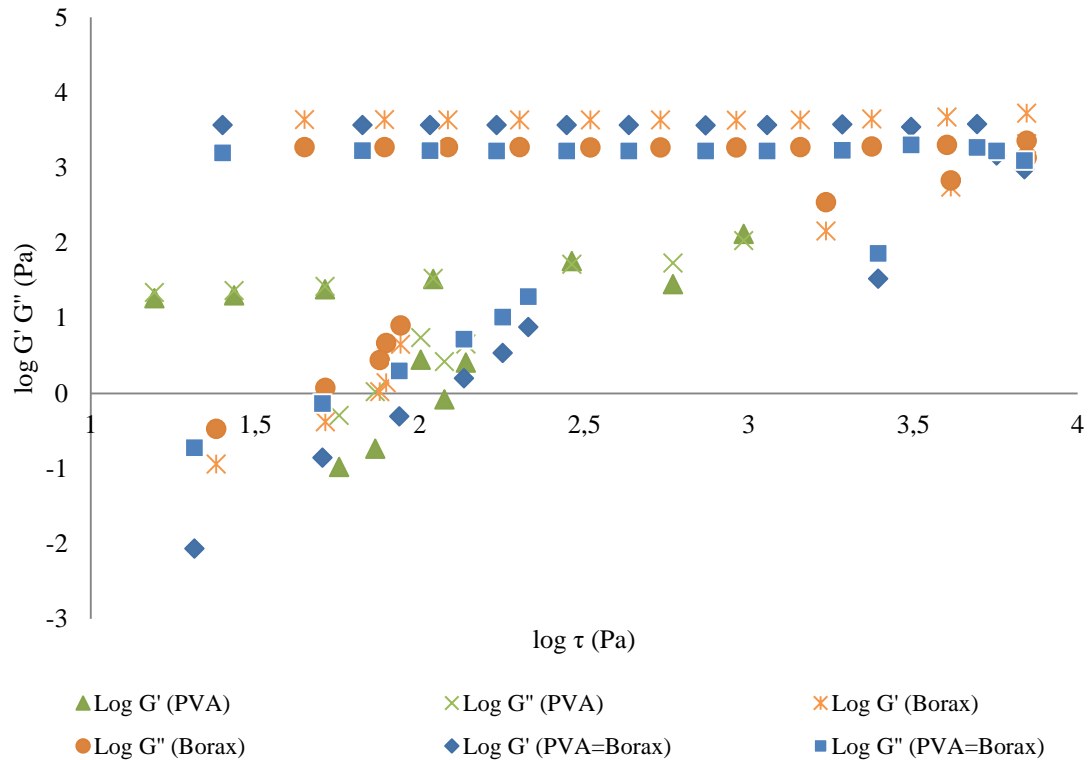


Figura 3-8- Teste de varrimento de amplitude a 20 °C no intervalo de taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) de [0,01; 100] % com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado nas soluções de PVA e Borax. Legenda: G' modelo de recuperação (elástico); G'' modelo irreversível (viscoso); τ tensão de deformação. Borax=PVA (solução de PVA a 0,040 g/ml e Borax 0,040 g/ml); Borax (PVAPVA a 0,042 g/ml e Borax a 0,060 g/ml); PVA (Solução de PVAPVA a 0,080 g/ml e Borax a 0,040 g/ml).

Nos testes de frequência aplicados às soluções foi possível observar o comportamento típico de um polímero.

Para a solução de PVA (0,040 g/ml) e Borax (0,040 g/ml) no intervalo de frequência mais baixo a componente viscosa é predominante ($G'' > G'$). Após o ponto de encontro entre as duas componentes ($G' = G''$) quando $\omega = 13,5$ rad/s a componente elástica torna-se predominante face à componente viscosa. Temos um exemplo de um material com comportamento reoespessante.

Para as soluções de PVA (0,042 g/ml) e Borax (0,060 g/ml) e de PVA (0,080 g/ml) e Borax (0,040 g/ml) no intervalo de frequência mais baixo a componente viscosa é predominante ($G'' > G'$). Após o ponto de encontro entre as duas componentes ($G' = G''$) quando $\omega = 3$ rad/s a componente elástica torna-se predominante face à componente viscosa. Temos, mais uma vez, dois exemplos de reoespessantes, onde o comportamento é mais acentuado que no caso anterior conforme o observado no gráfico 3-13.

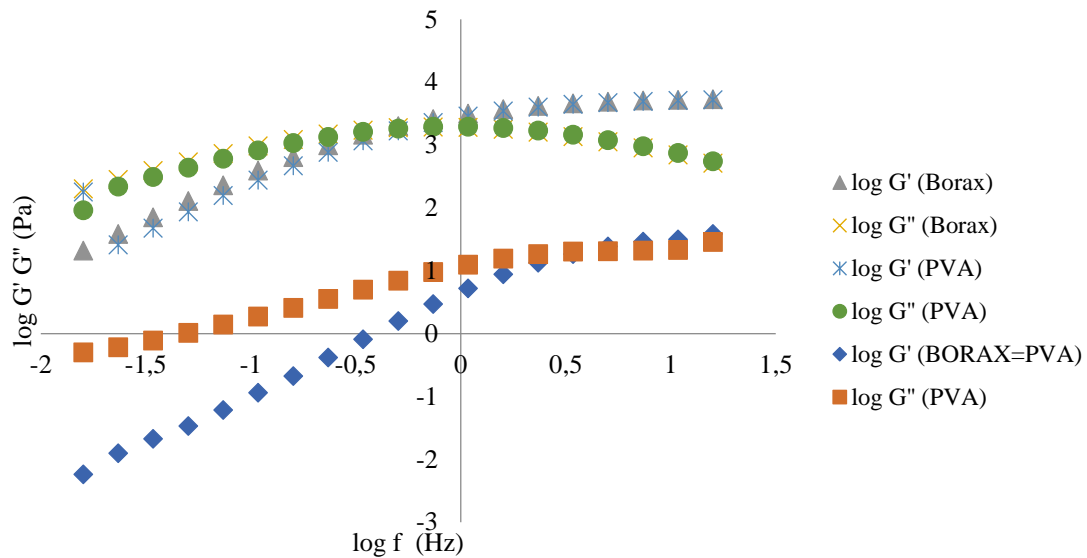


Figura 3-9- Teste de varrimento de frequências a 20 °C com deformação de corte (γ) constante de 0,1 %. No intervalo de frequência angular de [100;0,01] rad/s aplicado nas soluções de PVA e Borax. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); f – frequência; Borax=PVA (solução de PVA (0,040 g/ml) e Borax (0,040 g/ml)); Borax (PVA (0,042 g/ml) e Borax (0,060 g/ml)); PVA (Solução de PVA (0,080 g/ml) e Borax (0,040 g/ml)).

Para a solução de PVA (0,040 g/ml) e Borax (0,040 g/ml) a viscosidade complexa diminui gradualmente com a frequência angular e é mais acentuada após o ponto de escoamento. Para as soluções de (PVA (0,042 g/ml) e Borax (0,060 g/ml)) e de PVA (0,080 g/ml) e Borax (0,040 g/ml)) a viscosidade complexa diminui parabolicamente com a frequência angular.

3.5.1.1.1. Estudo da estabilidade em função do tempo

De forma a compreender a estabilidade dos vários candidatos a MRC ao longo tempo, os testes já referidos foram repetidos diversas vezes. O primeiro controlo foi realizado um mês depois do primeiro teste. Os seguintes foram feitos uma vez por semana, tendo sido realizados um total de cinco testes, 4 semanas.

Esta foi a solução escolhida para realizar este controlo devido ao fácil manuseamento e limpeza.

Através da análise do gráfico 3-14 observa-se a diminuição dos valores do $\log G'$ e $\log G''$ ao longo do tempo. Com o gráfico 3-15 percebe-se mais uma vez uma ligeira diminuição das componentes medidas e confirma-se igualmente que o comportamento reológico se mantém constante tanto da componente elástica como da componente viscosa e o ponto de encontro entre $\log G'$ e $\log G''$ é muito próximo, podendo assim concluir que o ponto de escoamento sofre uma pequena alteração. A viscosidade mantém o mesmo tipo de comportamento, parabólico.

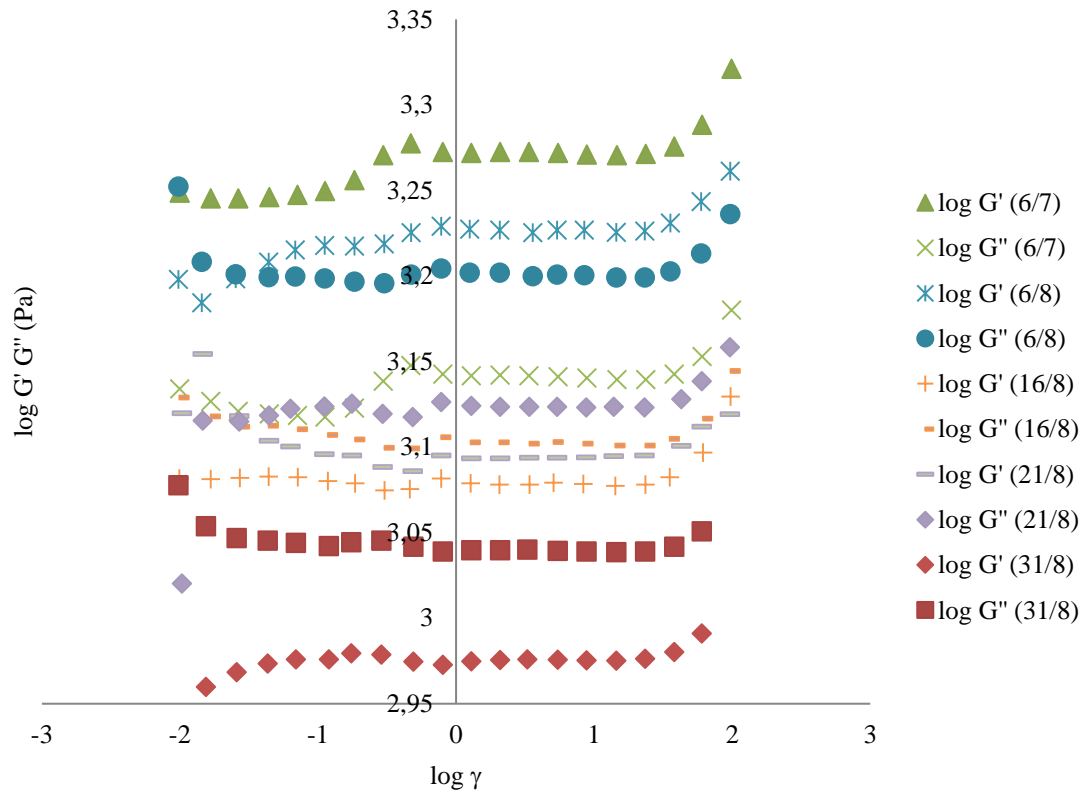


Figura 3-10-Teste de amplitude a 20 °C com deformação de corte (γ) no intervalo de [0,01; 100] % com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado na solução de solução de PVA a 0,042 g/ml e Borax a 0,060 g/ml, em diferentes dias de forma a compreender a degradação da solução ao longo do tempo. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico) e G'' - modelo irreversível (viscoso).

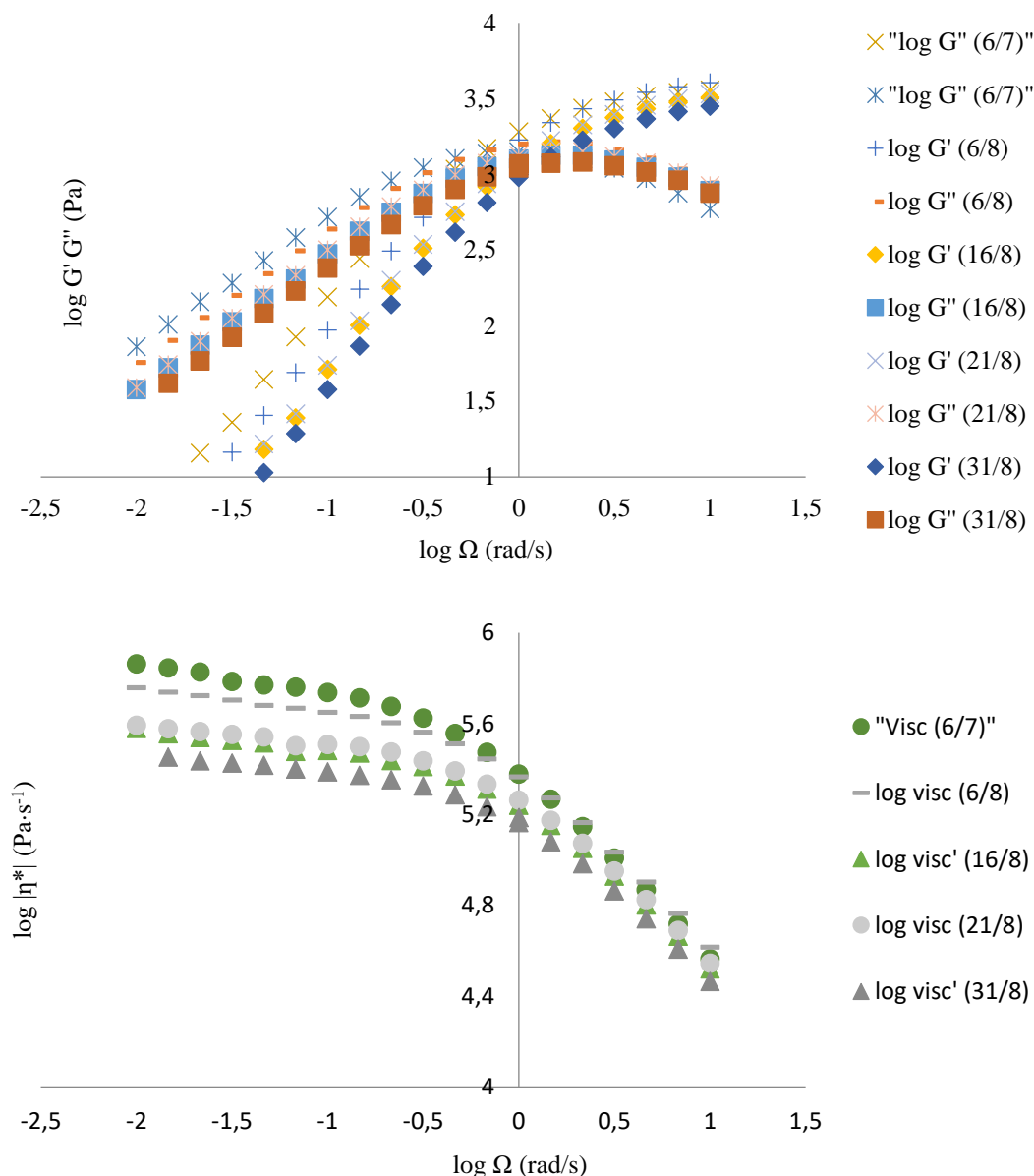


Figura 3-11- Teste de frequência a 20 °C com deformação de corte (γ) constante de 0,1 %. No intervalo de frequência angular de [100; 0,01] rad/s aplicado na solução de PVA a 0,042 g/ml e Borax a 0,060 g/ml, em diferentes dias de forma a compreender a degradação da solução ao longo do tempo. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); $|\eta^*|$ - viscosidade complexa.

3.5.1.1.1. Estudo da potencial capacidade para Materiais de referência certificado

De forma a estudar a possível aplicação da solução BORAX (PVA (0,042 g/ml) e Borax (0,060 g/ml)) como MRC aplicou-se o teste de estabilidade conforme explicado na introdução no ponto 1.4.7.3. Através da distribuição *t-Student* e tendo em conta todos os valores de viscosidade complexa medidos nos diferentes dias, total de 56, verificou-se que o declive é significativo o que por sua vez significa que o material não mostra estabilidade. Este teste foi aplicado para as quatro

medições realizadas ao longo dos 56 dias. Todos os valores obtidos de declive absoluto $|b_1|$ foram superiores aos valores obtidos pelo produto do fator t da distribuição *t-Student*, para $J-2$ graus de liberdade e $p = 0,95$ (nível de confiança de 95 %), por $s(b_1)$, desvio-padrão do declive absoluto.

Assim, como a condição $|b_1| < t_{0,95;J-2,s(b_1)}$, não foi respeitada para nenhuma das medições, conclui-se que a solução BORAX, não é indicada para MRC.

Tabela 3-6- Valores obtidos na aplicação do teste de estabilidade na solução de BORAX durante 56 dias

Dia	06/08/2018	16/08/2018	21/08/2018	31/08/2018
$ b_1 $	0,016	0,046	0,024	0,062
$t_{0,95;J-2,s(b_1)}$	0,007	0,009	0,008	0,013

3.5.1.1.2. Comparação e conclusões dos resultados das soluções de PVAc borato de sódio

Na preparação das soluções existem diversas reações químicas que facilitam a compreensão dos diferentes comportamentos reológicos que estão resumidas na tabela 3-16. A solução aquosa de borato de sódio é constituída por um sal, uma base forte, e um ácido fraco que hidrolisa com água formando tetrahidroxiborato, conforme o apresentado na 3-7.

Equação 3-7- Equação química da solução aquosa de borato de sódio e um ácido fraco e hidrolisa com água formando tetrahidroxiborato

$$B(OH)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H_3O^+$$

O borato de sódio apesar de ser um ácido, é um ácido fraco, por isso, em vez de fornecer H^+ recebe-os da água. O PVA por ter grupos 1,2-diol permite a ligação com o ácido bórico

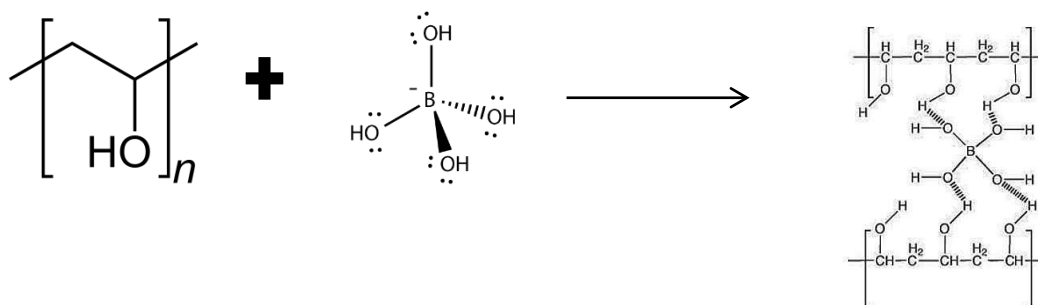


Figura 3-12- Reação química entre o PVA e Borax e conformação polimérica do produto final.

As ligações covalentes entre o boro e o oxigênio permitem a reestruturação contante da molécula. Sempre que existem uma quebra entre elas, existe uma reestruturação, permitindo assim que a molécula se encontre sempre em equilíbrio.

Quando concentrações de PVA e Borax não são idênticas, este equilíbrio não ocorre em condições de mais adversas, acabando por não haver a fácil reestruturação molecular.

Ao observarmos a tabela 3-16, verificamos que quando a solução é preparada com concentrações de PVA e Borax iguais tem uma estabilidade 4 vezes superior às que não apresentam esta condição, confirmando assim o pressuposto anteriormente. Foi ainda possível concluir que em testes de amplitude o comportamento reológico entre estes dois tipos de soluções também é distinto. No caso de as concentrações serem iguais, antes e após a zona LVE a solução apresenta um comportamento maioritariamente viscoso. Nas duas situações que apresentam concentrações distintas antes da zona LVE são maioritariamente elásticas e depois passam a ter um

comportamento viscoso. No entanto, aplicando os testes de frequência, nos três casos apresentaram inicialmente um comportamento viscoso e após o ponto de encontro entre G' e G'' passam a ter um comportamento elástico. Porém, esta passagem acontece para frequências mais altas para a solução com concentrações iguais face às outras estudadas.

Tabela 3-7 - Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções de álcool polivinílico (PVA) e de borato de sódio (Borax), nos testes oscilatórios de varrimento de amplitude e nos testes de varrimento de frequência.

Concentração mássica C_m (g/ml)	Teste de Amplitude				Teste de Frequência			
	Antes τ_f	τ_y (Pa)	τ_f (Pa)	Depois τ_f	Antes $G'=G''$	ω (rad/s)	Depois $G'=G''$	$ \eta^* $ (Pa.s)
$C_{mPVA} = 0,04$ g/ml $C_{mBORAX} = 0,04$ g/ml	$G'' > G'$	588,64	109,99	$G'' > G'$	$G'' > G'$	13	$G' > G''$	logarítmica
$C_{mPVA} = 0,042$ g/ml e $C_{mBORAX} = 0,060$ g/ml	$G' > G''$	707,47	4169,15	$G'' > G'$	$G'' > G'$	3	$G' > G''$	parabólica
$C_{mPVA} = 0,080$ g/ml $C_{mBORAX} = 0,040$ g/ml	$G' > G''$	3,49	3,75	$G'' > G'$	$G'' > G'$	3	$G' > G''$	parabólica

3.5.1.2. Soluções aquosas de celulose

Ao se analisar a área LVE da solução hidroxietilcelulose a 0,005g/ml verificou-se que o seu comportamento é permanentemente viscoso, isto é, encontra-se no estado líquido, isto porque $G'' > G'$. Verifica-se no gráfico 3-17 que o ponto de cedência acontece 4,03 Pa e começa a haver uma diminuição muito ligeira da componente viscosa. Verificou-se ainda que para o intervalo de deformação de corte analisado não ocorre o escoamento desta solução. De forma a verificar se este comportamento era dos valores da deformação de corte, decidiu-se fazer um teste de amplitude com deformação de corte de entre 0,001% a 500%. O comportamento reológico foi igual. O mesmo comportamento aconteceu na solução hidroxietilcelulose (0,01 g/ml), no entanto o ponto de cedência ocorre aos 3,22 Pa.

Na solução hidroxietilcelulose (0,015 g/ml) foi aplicado o mesmo teste de amplitude, no entanto, neste caso, o ponto de cedência é mais acentuado, acontecendo aos 10,93 Pa.

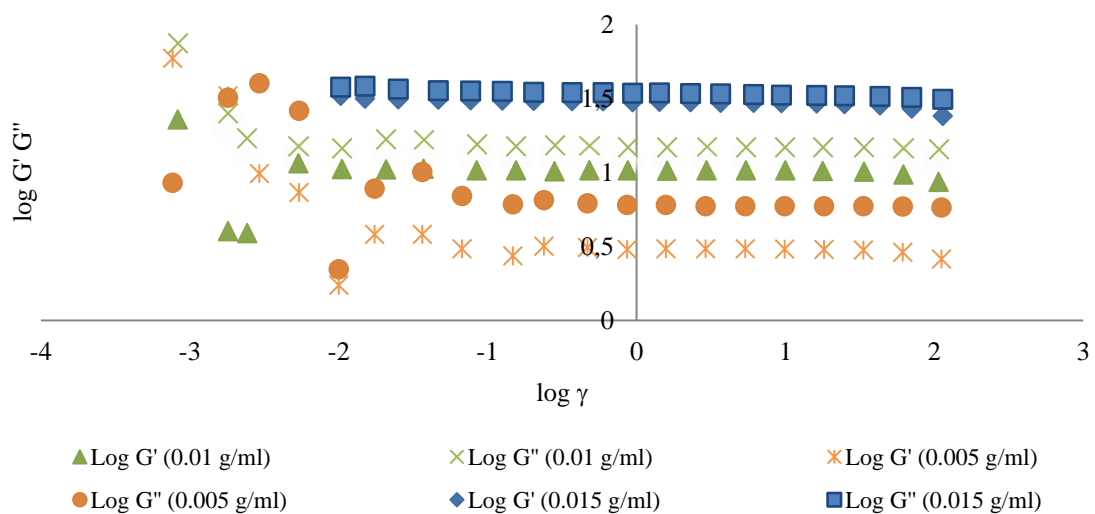


Figura 3-13-Teste de amplitude das soluções aquosas de hidroxietilcelulose (0,005 g/ml, 0,01 g/ml e 0,015 g/ml), a 20 °C, com deformação de corte (γ) no intervalo de [0,01; 100] % e com uma

frequência angular, ω , constante de 10 rad/s.. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico) e G'' - modelo irreversível (viscoso).

No teste de frequência as soluções de hidroxietilcelulose (0,005 g/ml e 0,01 g/ml) apresentaram um comportamento predominantemente viscoso, figura 3-18. De forma a verificar mais uma vez se esta situação poderia ser da deformação de corte escolhida, repetiu-se o teste anterior utilizando a deformação de corte de 100 %. Mais uma vez, o comportamento reológico não sofreu alterações. A viscosidade complexa diminui parabolicamente com a frequência angular, no entanto verifica-se uma estabilidade com a aproximação do ponto $G'=G''$. A viscosidade complexa diminui de forma constante com a frequência angular.

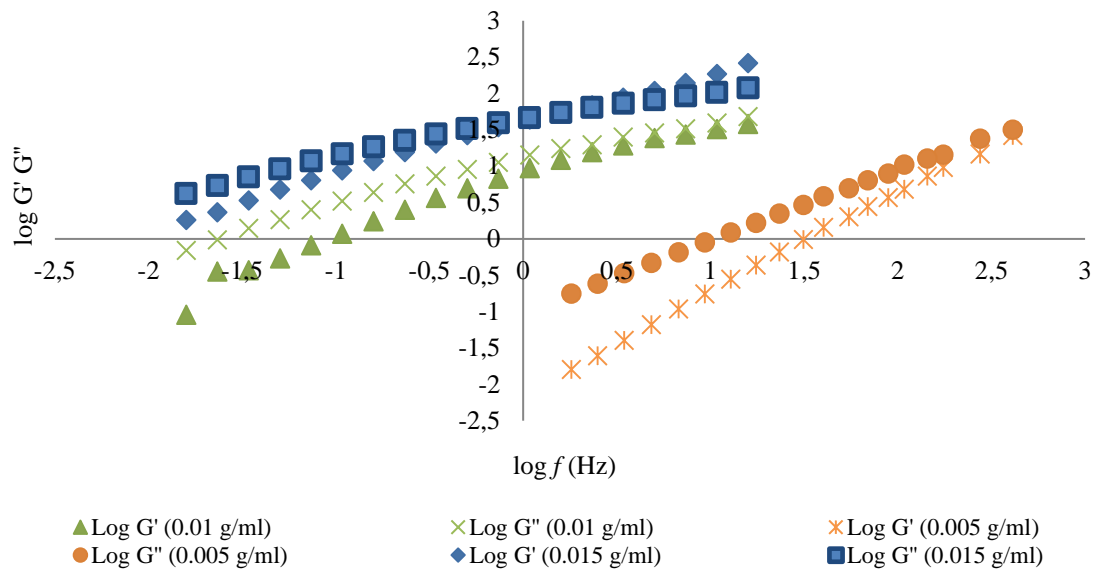


Figura 3-14-Teste de frequência das soluções aquosas de hidroxietilcelulose (0,005 g/ml, 0,01 g/ml e 0,015 g/ml), a 20 °C, para a deformação de corte, γ , constante de 1 %, no intervalo de frequência angular de [100; 0,01] rad/s. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); f - frequência.

3.5.1.2.1. Comparação e conclusões dos resultados das soluções de celulose

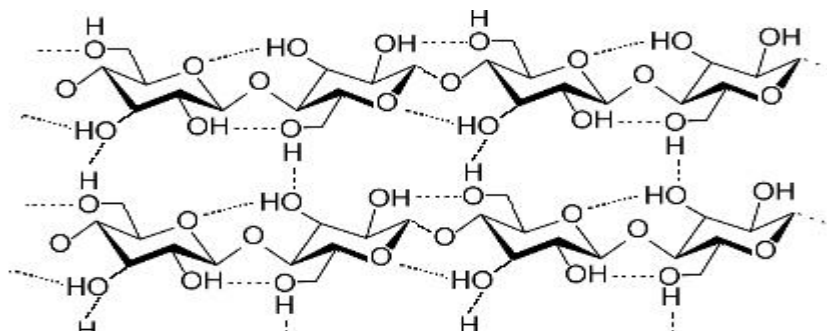


Figura 3-15 - Estrutura da celulose (unidade de D-glicose ($\beta 1 \rightarrow 4$), distribuição da cadeia molecular de forma linear.

A estrutura da celulose (unidade de D-glicose ($\beta 1 \rightarrow 4$)) apresenta duas unidades monossacarídicas. A sua estrutura em cadeia permite com que as moléculas girem umas em relação às outras, tornando as ligações muito flexíveis e resistentes á sua rutura. Os átomos de oxigénio fazem ligação com dois átomos de carbono (ligação glicosídea). A rotação molecular acontece entre o átomo de oxigénio e carbono, sendo a conformação mais estável aquela que permite com que cada “cadeira” rode 180° em relação com a sua cadeia vizinha, formado assim uma cadeia reta, como é possível observar na figura 3-19.

Assim é de fácil compreensão o comportamento reológico da celulose durante os testes reológicos. Tendo em conta a sua estrutura molecular, a celulose consegue manter sempre as mesmas características reológicas independentemente da deformação de corte ou da frequência angular aplicada. No entanto, conforme na tabela 3-12, para concentrações mais elevadas, já é possível verificar uma ligeira mudança no comportamento reológico, como foi visível para a concentração de 0,015 g/ml, onde aconteceu a mudança de comportamento durante o teste de frequência ($G'' > G' \rightarrow G'' = G' \rightarrow G' > G''$). Porém, continuou sem haver destruição estrutural durante o teste de amplitude.

Tabela 3-8 - Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções aquosas de hidroxietilcelulose no teste de amplitude e teste de frequência.

Concentração de hidroxietilcelulose (g/ml)	Teste de Amplitude				Teste de Frequência			
	Antes τ_f	τ_y (Pa)	τ_f (Pa)	Depois τ_f	Antes $G' = G''$	ω (rad/s)	Depois $G' = G''$	$ \eta^* $ (Pa.s)
0,005	$G'' > G'$	4,03	-	$G'' > G'$	$G'' > G'$	-	$G'' > G'$	parabólica
0,010	$G'' > G'$	3,22	-	$G'' > G'$	$G'' > G'$	-	$G'' > G'$	parabólica
0,015	$G'' > G'$	10,93	-	$G' > G''$	$G'' > G'$	1,27	$G' > G''$	parabólica

3.5.1.3. Soluções aquosas de amido de batata

A análise da região LVE e da linearidade das funções logarítmicas G' e G'' em função da deformação de corte no intervalo de 0,01% a 100% da dispersão de amido a 48%, foi muito complicada de analisar. Este teste foi repetido para uma deformação de corte de 0,00001% a 100% para confirmar que a zona LVE não se encontrava antes da deformação de corte 0,01%. Os resultados obtidos foram semelhantes aos realizados na deformação de corte anterior, optando-se assim por analisar apenas os primeiros. Decidiu-se que a deformação de corte seria de 1%. No início do teste de amplitude a componente elástica é predominante porque $G' > G''$, o material tem comportamento de um sólido ou gel. Em seguida dá-se o ponto de escoamento, como é possível observar no gráfico 3-15, $\tau_f = 0,02$ Pa. A partir dessa passagem a componente predominante passa a ser a viscosa, $G'' > G'$, o material passa a ser então, considerado um líquido.

Na dispersão de amido a 54% a dificuldade de análise dos resultados foi semelhante. No início do teste de amplitude a componente elástica é predominante porque $G' > G''$, o material tem comportamento de um sólido ou gel. Em seguida dá-se o ponto de escoamento, como é possível observar no gráfico 3-15, $\tau_f = 0,004$ Pa. A partir dessa passagem a componente predominante passa a ser a viscosa, $G'' > G'$, o material passa a ser então, considerado um líquido.

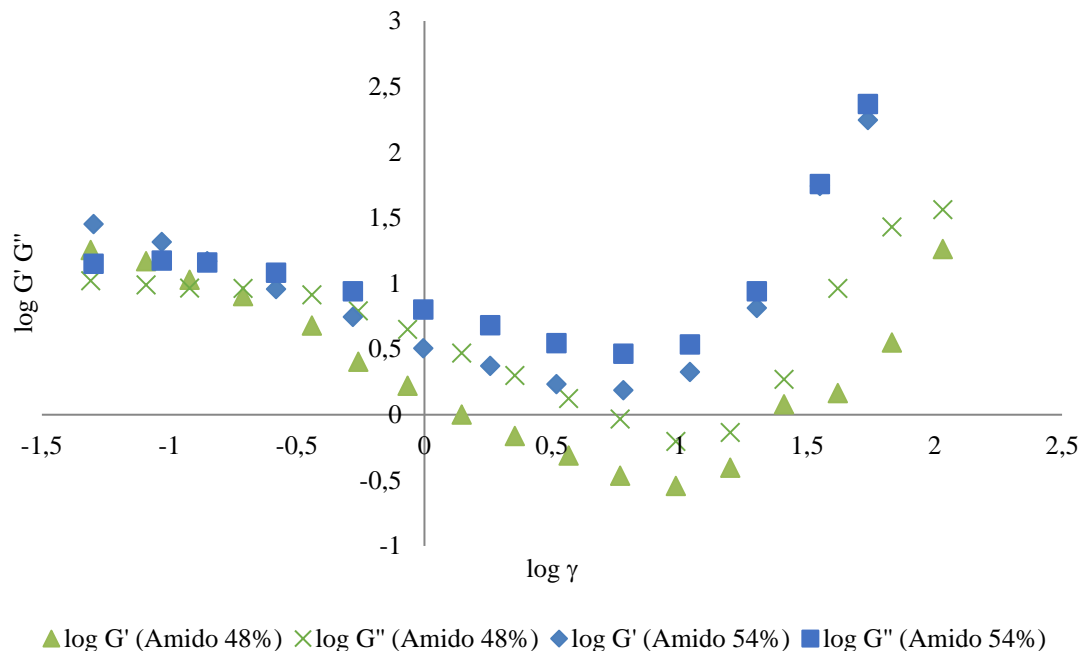


Figura 3-15-Teste de amplitude das soluções aquosa de amido (48 % e 54%), a 20 °C, no intervalo de deformação de corte, γ , de [0,01; 100] % para uma frequência angular, ω , constante de 10 rad/s. Legenda: G' -modelo de recuperação (elástico) e G'' - modelo irreversível (viscoso).

No teste de frequência, figura 3-16, para a dispersão de amido a 48% inicia-se o teste com a componente viscosa a predominar, após o encontro entre G' e G'' há uma ligeira mudança de comportamento, passando o material a ter um comportamento característico de um líquido, isto é mais elástico. Ocorre novamente o encontro entre G' e G'' e passamos a ter a componente viscosa a predominar. Há novo encontro entre G' e G'' e verifica-se nova mudança de comportamento. Estas mudanças também são visíveis na viscosidade complexa. A viscosidade diminui acentuadamente com a frequência angular e após um período de estabilização volta a diminuir.

No caso da solução a 54% inicia-se o teste com a componente viscosa a predominar, após o encontro entre G' e G'' há a mudança de comportamento, passando o material a ter um

comportamento característico de um líquido, isto é mais elástico. Ocorre novamente o encontro entre G' e G'' e passamos a ter a componente viscosa a predominar. Há novo encontro entre G' e G'' e verifica-se nova mudança de comportamento. Estas mudanças também são visíveis na viscosidade complexa. A viscosidade diminui acentuadamente com a frequência angular e após um período de estabilização aumenta. No entanto esta última mudança nos testes de frequência não é considerada relevante, visto representar a destruição molecular.

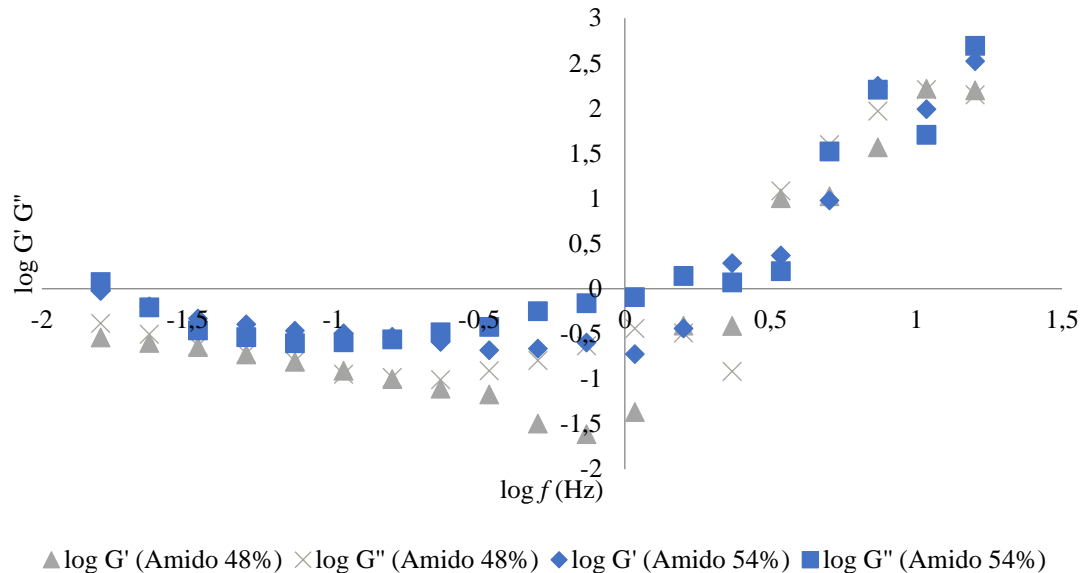


Figura 3-16-Teste de frequência a 20 °C com deformação de corte (γ) constante de 1 %. No intervalo de frequência angular de 100 rad/s a 0,01 rad/s aplicado na dispersão de amido (48% e 54%). Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); f - frequência.

2.2.2.2. Controlo da degradação ao longo do tempo

Ao contrário do critério de seleção da solução de Borax, selecionou-se a dispersão de amido de 54% por ter um comportamento reológico bastante variável. Ao se realizar o estudo da sua degradação com o tempo poder-se-ia verificar se a sua instabilidade se matinha contante. O primeiro controlo foi realizado um mês depois do primeiro teste. Os seguintes foram feitos uma vez por semana, tendo sido realizados um total de cinco testes, 4 semanais.

Com os gráficos 3-17 e 3-18 não é muito perceptível, porém durante o tratamento de dado, verificou-se que existem dois pontos de escoamento e que, apesar da variação dos valores de $\log G'$ e $\log G''$ os valores desses pontos ao longo do tempo mantiveram-se próximos do valor inicial. Pode-se assim concluir que o material mantém o mesmo comportamento quanto às componentes reológicas elástica e viscosa, no entanto essa diferenciação vai-se tornando cada vez mais nítida e organizada com o avanço do tempo.

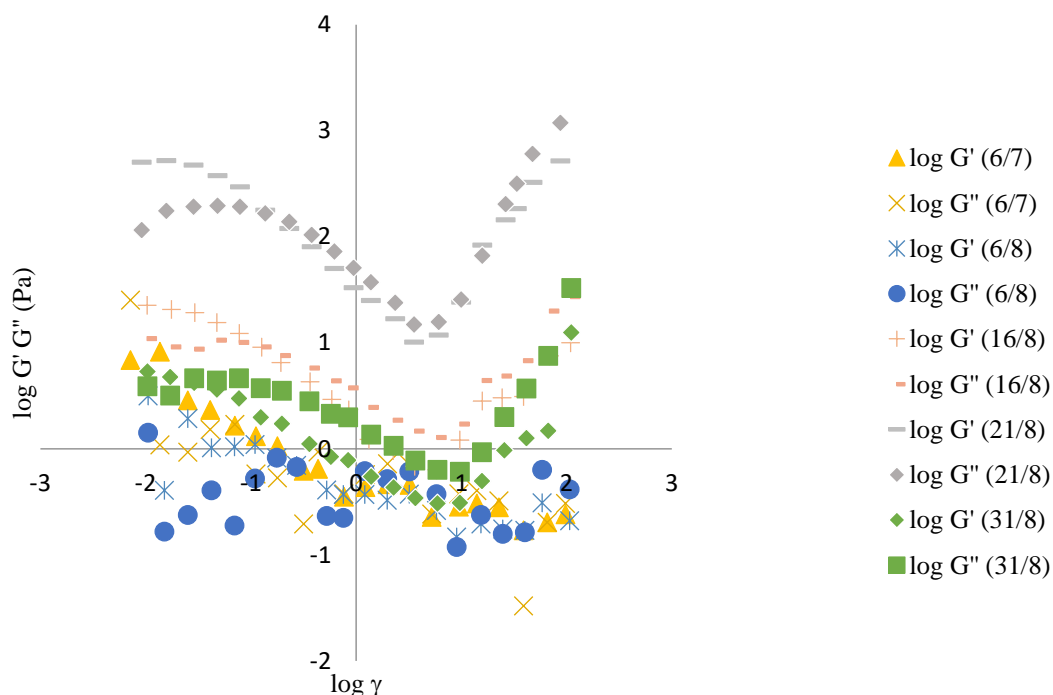


Figura 3-17-Teste de amplitude a 20 °C com deformação de corte (γ) 0,01 % a 100 % com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado na dispersão de amido (54%), em diferentes dias. Legenda: G' modelo de recuperação (elástico) e G'' modelo irreversível (viscoso).

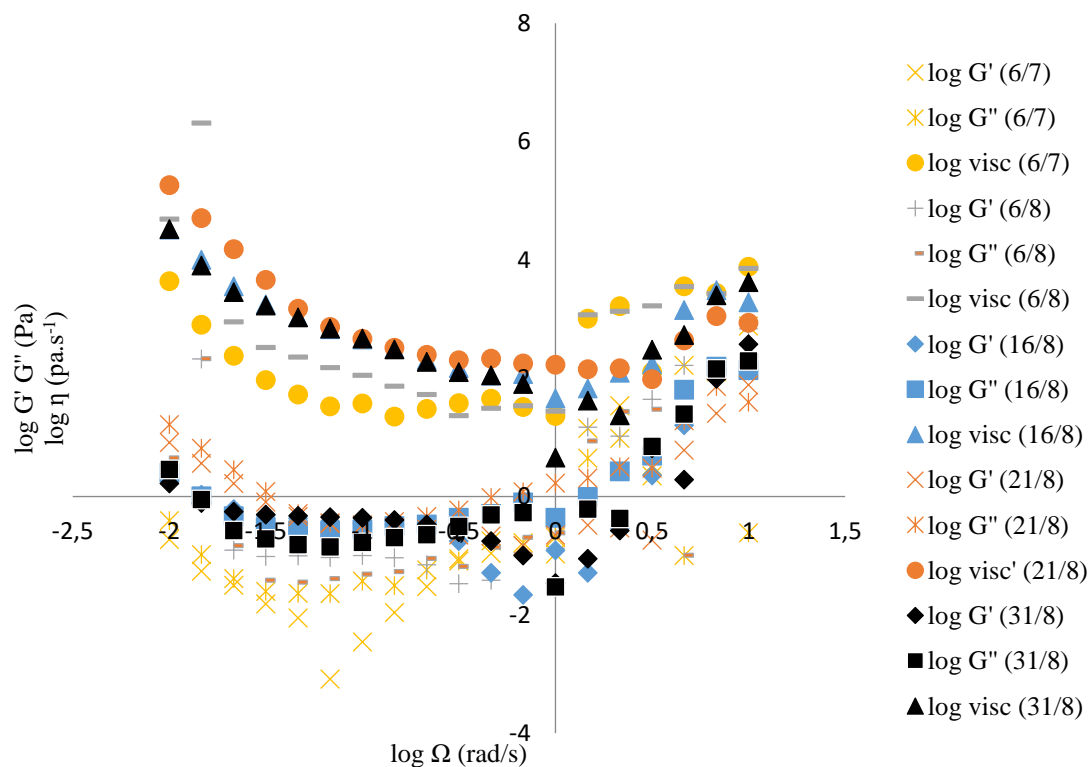


Figura 3-18-Teste de frequência a 20 °C com deformação de corte (γ) constante de 0,5 %. No intervalo de frequência angular de 100 rad/s a 0,01 rad/s aplicado na dispersão de amido (54 %), em diferentes dias. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); $|\eta^*|$ - viscosidade complexa.

3.5.1.3.1.1. Estudo da potencial capacidade para Materiais de referência certificado

Amolgamento com o que foi feito para a solução de Borax como MRC (material de referência certificado), aplicou-se o teste de estabilidade conforme explicado na introdução no ponto 1.4.7.3, na dispersão de amido 54%.

Através da distribuição *t-Student* e tendo em conta todos os valores medidos nos diferentes dias, total de 56, verificou-se que o declive é significativo o que por sua vez significa que o material não mostra estabilidade. Este teste foi aplicado para as quatro medições realizadas ao longo dos 56 dias. Todos os valores obtidos de declive absoluto $|b_1|$ foram superiores aos valores obtidos pelo produto do fator *t* da distribuição *t-Student*, para *J*-2 graus de liberdade e $p = 0,95$ (nível de confiança de 95 %), por $s(b_1)$, desvio padrão do declive absoluto.

Assim, como a condição $|b_1| < t_{0,95;J-2}.s(b_1)$, não foi respeitada para nenhuma das medições, conclui-se que a dispersão de amido 54% , não é indicada para MRC.

Tabela 3-9 - Valores obtidos na aplicação do teste de estabilidade para a solução aquosa de amido a 54%

Data da medição	06/08/2018	16/08/2018	21/08/2018	31/08/2018
$ b_1 $	64618	75125	76959	204931
$t_{0,95;J-2}.s(b_1)$	13453	5985	4857	4915

3.5.1.3.2. Comparação e conclusões dos resultados das soluções de amido

A estrutura do amido (amilose) (D-glicose ($\alpha 1 \rightarrow 4$)) é molecularmente idêntica á da celulose, no entanto a disposição molecular faz com que o seu comportamento reológico seja tão distinto. A conformação ($\alpha 1 \rightarrow 4$) da amilose, da amilopeptina e do glicogénio forçam o polímero a assumir uma estrutura helicoidal estreitamente compacta, figura 3-19, estabilizada por pontes de hidrogénio. Estas estruturas compactas e pouco flexíveis poderão estar na origem nas constantes modificações do comportamento reológico da dispersão de amido.

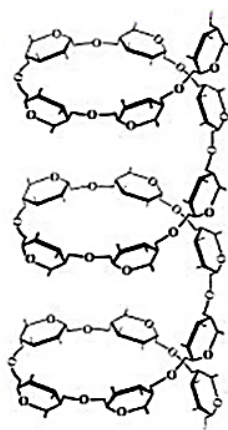


Figura 3-19 - Estrutura do amido, (D-glicose ($\alpha 1 \rightarrow 4$)), conformação ($\alpha 1 \rightarrow 4$) da amilose, da amilopeptina e do glicogénio forçam o polímero a assumir uma estrutura helicoidal.

Tabela 3-10 - Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções aquosas de celulose no teste de amplitude.

Solução	Teste de Amplitude			
	Antes τ_f	τ_y (Pa)	τ_f (Pa)	Depois τ_f
Amido 48 %	$G' > G''$	-	0,02	$G'' > G'$
Amido 54 %	$G' > G''$	-	0,003	$G'' > G'$

Tabela 3-20 - Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções aquosas de celulose no teste de frequência.

Solução	Teste de Frequência					
	Antes $G' = G''$	ω (rad/s)	Depois $G' = G''$	ω (rad/s)	Depois $G' = G''$	$ \eta^* $ (Pa.s)
Amido 48 %	$G'' > G'$	0,088	$G' > G''$	0,0813	$G'' > G'$	Decrescente até um certo ponto e depois estabiliza
Amido 54 %	$G'' > G'$	0,0271	$G' > G''$	0,0113	$G'' > G'$	

3.5.2. Não solúveis em aquosas

3.5.2.1. Solução de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene (PBP) e ciclohexano

Na análise da região LVE e da linearidade das funções logarítmicas G' e G'' em função da deformação de corte no intervalo de 0,01% a 100% da solução verifica-se que não há a presença da região LVE e que maioritariamente, ignorando casos pontuais, há a predominância do comportamento elástico face ao comportamento viscoso, isto é $G' > G''$.

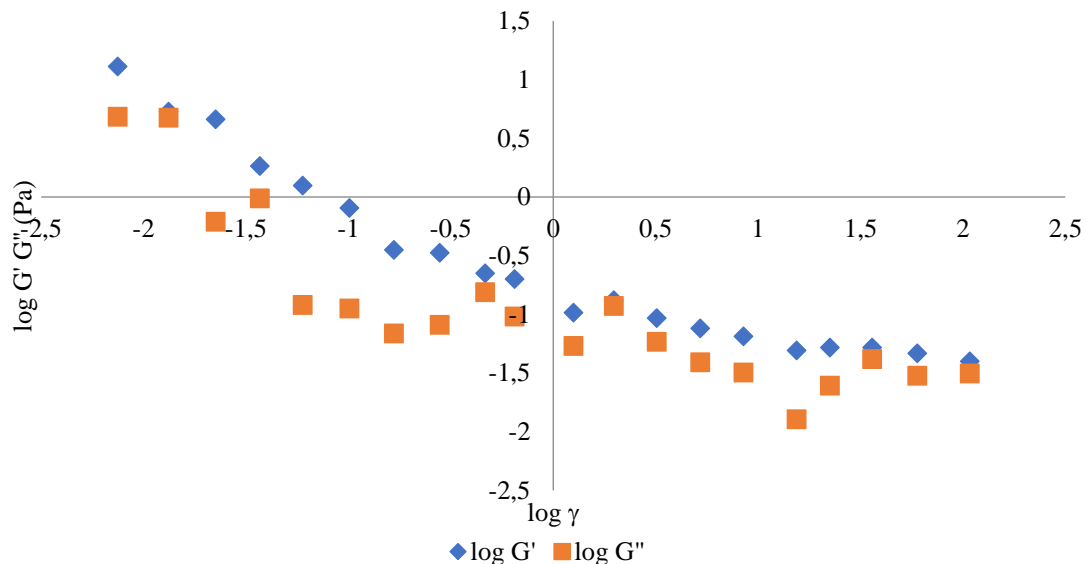


Figura 3-16- Teste de amplitude a 20 °C com deformação de corte (γ) 0,01 % a 100 % com uma frequência angular (ω) constante de 10 rad/s aplicado na solução PBP. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico) e G'' - modelo irreversível (viscoso).

No teste de frequência para uma deformação de corte de 1%, comprova-se a predominância do comportamento elástico face ao viscoso. Não se observa ponto de escoamento nem ponto de cedência.

A viscosidade complexa diminui acentuadamente com a frequência angular.

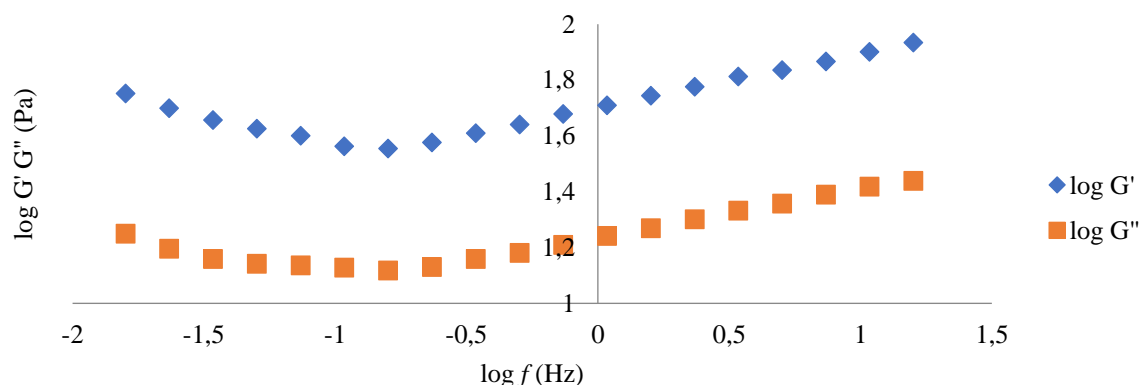


Figura 3-17- Teste de frequência a 20 °C com deformação de corte (γ) constante de 1 %. No intervalo de frequência angular de 100 rad/s a 0,01 rad/s aplicado na solução PBP. Legenda: G' - modelo de recuperação (elástico); G'' - modelo irreversível (viscoso); f - frequência.

3.5.2.1.1. Conclusões dos resultados das soluções de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene

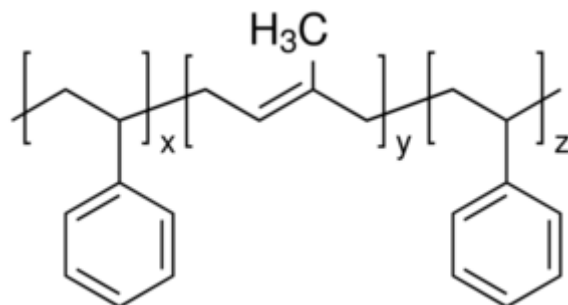


Figura 3-18- Estrutura química do composto polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene.

O polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene (PBP) é utilizado como modificador para polímeros, termofixos e composição geral de borracha. A sua vasta aplicação deve-se à sua grande flexibilidade. Essa característica foi confirmada pelos testes reológicos onde foi possível observar que tanto no teste de amplitude como o de frequência o material manteve o seu comportamento maioritariamente elástico ao longo dos testes.

Tabela 3-11- Resumo do comportamento reológico para as diferentes soluções aquosas de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene (PBP) e ciclohexano no teste de amplitude e teste de frequência.

Sol de PBP e ciclohexano	Teste de Amplitude				Teste de Frequência			
	Antes τ_f	τ_y /Pa	τ_f /Pa	Depois τ_f	Antes $G'=G''$	ω /(rad/s)	Depois $G'=G''$	$ \eta^* $ /Pa.s
	$G'>G''$	-	-	$G'>G''$	$G'>G''$	-	$G'>G''$	Linear com declive Negativo

Capítulo 4 -Preocupações ambientais e custos do trabalho

As preocupações ambientais são hoje um dos principais focos onde se centram as atenções mundiais. Nos laboratórios de química tecnológica esta componente tem, também, elevada importância.

Com as soluções de amido, celulose e PVA e Borax não existiram preocupações acrescidas. No entanto na limpeza dos materiais de referência newtonianos houve a preocupação de recolher o éter de petróleo utilizado para a lavagem do material. E na seleção do solvente a ser utilizado para a solução de polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene houve uma preocupação não só ambiental bem como uma preocupação para a saúde e inflamabilidade do solvente, conforme presente no anexo II.

Os custos relacionados com o trabalho laboratorial estão contabilizados na tabela 4-16.

Tabela 4-12- Estimativa dos custos relacionados com o trabalho desenvolvido.

Reagentes (Fabricante)	Quantidade /g	Preço /€	Quantidade Utilizada /g	Custo/€
Álcool polivinílico (Sigma-Aldrich)	250,00	57,50	12,58	2,89
Borato de sódio (DIMOR)	30,00	0,65	1,72	0,037
Amido de batata (PanReac AppliChem)	500,00	78,00	51,00	7,96
Ácido sórbico (Sigma-Aldrich)	250,00	44,25	0,51	0,09
Hidroxietilcelulose sigma Aldrich	100,00	20,25	0,50	0,10
Óleo Baysilone sigma Aldrich	250,00	57,00	200,00	45,60
Polystyrene-block- polyisoprene-block- polystyrene, 17% Wt, (Aldrich Chemistry)	500,00	59,00	50,00	5,90
Ciclohexano (99,9%), (Fisher Chemical)	655,00	48,75	100,00	7,44
Total	70,00 €			

Capítulo 5 - Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros

5. Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros

Durante o percurso deste trabalho existiram diversas barreiras que foram ultrapassadas permitindo aumentar o conhecimento das variáveis dos parâmetros reológicos e das características e particularidades do reômetro HAAKE MARS. Fruto deste trabalho houve a publicação do artigo “*Indirect and direct temperature calibration methodology of a rheometer using a Newtonian reference material*” com comunicação oral no XXII IMEKO World Congress a 5 de Setembro de 2018 em Belfast.

Os primeiros ensaios realizados com materiais de referência permitiram evidenciar a importância da temperatura nas medições de viscosidade e como é estritamente necessário a verificação da calibração do reômetro nesse parâmetro. A escolha da geometria também influencia os resultados da viscosidade. A geometria CC apresenta os valores mais próximos dos valores convencionalmente verdadeiros devido às menores trocas de energia entre o sistema e a vizinhança. No entanto como para a sua utilização são necessárias grandes quantidades de solução, poderá não ser indicada para análise de amostras, que apesar dos seus parâmetros de viscosidade se encontrarem dentro dos indicados, muito dispendiosas podendo tornar a medição muito cara. Tendo ainda em atenção o fator temperatura, é ideal haver um tempo de estabilização de 30 minutos sempre que se modifica a temperatura da análise da amostra. Este é o tempo necessário de homogeneização térmica. O ideal seria aplicarem-se ligeiras rotações enquanto decorria esta paragem, no entanto como o objetivo era a medição de materiais não newtonianos esta hipótese foi descartada devido à possibilidade de destruição da estrutura da amostra.

Após esta etapa foi então possível proceder ao estudo dos possíveis candidatos a materiais de referência certificados.

No caso das soluções PVAe borato de sódio foram analisados três tipos de soluções: a solução com concentrações de PVA e Borax iguais apresentou antes e após a zona LVE um comportamento maioritariamente viscoso. As outras duas situações, onde a concentração de um dos componentes é superior, apresentaram concentrações distintas antes da zona LVE são maioritariamente elásticas e depois passaram a ter um comportamento viscoso. No entanto aplicando os testes de frequência, nos três casos inicialmente existiu um comportamento viscoso e após o ponto de encontro entre G' e G'' passaram a ter um comportamento elástico.

Para estudo de estabilidade foi escolhida a solução Borax devido ao seu fácil manuseamento e limpeza face às outras duas soluções. No estudo da aplicação da solução como MRC concluiu-se através da distribuição *t-Student* e tendo em conta todos os valores medidos nos diferentes dias que o declive é significativo o que por sua vez denota que o material não mostra estabilidade. Assim, como a condição $|b_1| < t_{0,95; J-2.s}(b_1)$ não foi respeitada para nenhuma das medições, conclui-se que a solução Borax, não é indicada para MRC.

Os resultados dos estudos reológicos da celulose permitiram fazer um paralelismo entre os resultados e a sua estrutura molecular. Conclui-se que devido a esse fator a celulose consegue manter sempre as mesmas características reológicas independentemente da deformação de corte ou da frequência angular aplicada. No entanto, para concentrações mais elevadas, é possível verificar uma ligeira mudança no comportamento reológico, como foi visível para a concentração de 0,015 g/ml, onde aconteceu a mudança de comportamento durante o teste de frequência ($G'' > G' \rightarrow G' > G''$). Porém, continuou sem haver destruição estrutural durante o teste de amplitude.

No estudo da dispersão de amido, apesar da sua estrutura ser muito semelhante à da celulose, a sua diferente disposição molecular provoca uma contante mudança no seu comportamento reológico, passando frequentemente de reo-espessante para reo-fluidificante e vice-versa.

A dispersão de amido a 54% também foi selecionada para o estudo de MRC e conforme o sucedido para a solução de Borax não apresentou as condições necessárias para ser considerado material de referência certificado.

Para trabalhos futuros seria interessante completar a calibração do reómetro quanto às dimensões das geometrias que o constituem, bem como a calibração da velocidade de rotação (torque).

Para o estudo de candidatos a materiais de referência certificados é importante estudar materiais com diferentes comportamentos reológicos. Considerando o comportamento reológico do amido, este não seria um bom material de referência para a indústria da celulose visto as suas características reológicas serem muito distintas não havendo desta forma valores ou comportamentos comparáveis.

O mundo da reologia ainda tem muito para ser descoberto e explorado, o mesmo se aplica aos materiais não newtonianos que apresentam tantos comportamentos diferentes com distintas modificações muito dependentes dos fatores exteriores aplicados.

O pouco que sabemos desta área e destes materiais já tem muitas implicações positivas na nossa vida, imaginemos então com o seu contínuo estudo o que se poderá descobrir...

“Panta rhei”- Heraclitus
Everything Flow

Capítulo 6 -Bibliografia

Alves, M.M. (2004). A Reologia. In: *A química e a reologia no processamento dos alimentos*. (pp. 37-61). Gomes de Castro, A. (Ed.). Instituto Piaget. Ciência e Técnica.

Anton Paar (2018). Basics of Rheology. Obtido em 8 de Março de 2018, de Anton Paar Wiki: <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-rheology/>

ASTM E2509–14, Standard Test Method for Temperature Calibration of Rheometers in Isothermal Mode.

ASTM E2975–15, Standard Test Method for Calibration of Concentric Cylinder Rotational Viscometers.

Bauer, H., & Boese, N. (1990). Rheological Properties of a Micelle System in Solution to be Used as Reference Liquid with Viscoplastic Behaviour. In Third European Rheology Conference and Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology (pp. 37-40). Springer Netherlands.

BIPM (2006) Bureau International des Poids et Mesures. Retirado de www.bipm.org/en/si/si_brochure.

Chambel, S. (2000) Norma ISO 9001:2000 - Implementação do Sistema de Gestão da Qualidade. Ideias Ambientais. 2000.

Cidade, M.T.V. (2005). “Texto de Apoio de Reologia de Polímeros”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Dealy, J.M. & Wissbrun, K.F (1990). Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications. New York: Van Nostrand Reinhold

Diário da República (1991), Decreto-lei nº 56/91. 1ª Série-B- nº236, 1991.

Diário da República (1993), Decreto-Lei nº 234/93

Diário da República (2001), Decreto-Lei nº 113/2001, de 7 de abril

Diário da República (2004), Decreto-Lei nº140/2004 de 8 de Junho de 2004, 1ª Série-A - nº134, 8 de Junho de 2004.

DIN 53019-3:2008, Viscometry- Measurement of viscosities and flow curves by means of rotational viscometers – Part 3: Errors of measurement and corrections.

Figura, O.L. & Teixeira, A.A.A (2007). Food Physics – Physical Properties – Measurements and Applications. Heidelberg: Sringer –Verlag.

Graessley, W.W. (1974). The entanglement concept in polymer rheology. *Advances, In: Polymer Science*. 16, 1.

Highgate, D. J., & Whorlow, R. W. (1969). End effects and particle migration effects in concentric cylinder rheometry. *Rheologica Acta*, 8(2), 142-151.

IPQ (2014), Instituto Português de Qualidade. Obtido de <http://www1.ipq.pt/pt/metrologia/apresentacao/Pages/Metrologia.aspx>

IPQ (2018), Museu de Metrologia. (20 de Agosto de 2018). Museu Metrologia. Obtido de http://www1.ipq.pt/museu/PT/MM/v1/v1_home.aspx

ISO (1989). 6388 - Surface active agents - Determination of flow properties using a rotational viscometer .

ISO (1993). 3219 - Annex A - Coaxial-Cylinder Viscometers.

- ISO (1999). 2884-1 - Determination of viscosity using rotary viscometers, Part 1- Cone and Plate viscometer operated at a high rate of shear.
- ISO (2006). Guide 35 - Reference materials -General and statistical principles for certification
- ISO (2016). 17034 - General requirements for the competence of reference material producers.
- JCGM:100 (2008) Evaluation of Measurement Data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, (GUM 1995 with minor corrections).
- JCGM:200 (2012) Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. IPQ, versão luso-brasileira.
- Kelessidis, V. C., Maglione, R., & Bandelis, G. (2010). On the end-effect correction for Couette type oil-field direct-indicating viscometers for Newtonian and non-Newtonian fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71(1), 37-46.
- Lewis, M.J. (1993). *Propriedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado*. Espanha: Acribia. (Citado por: Pinto, 2008).
- Mezger, T. (2015). *Applied Rheology*. Anton Paar.
- Mitchell, J.R. (1979). Rheology of polysaccharide solutions and gels. In: Polysaccharides in Food, Blanshard, J.M.V. & Mitchell, J.R. eds, Butterworths, Londres.
- Morais, J.L., Castro A.G. & Diogo A.C. (2001). Noções básicas de reologia. In: A Reologia e as suas Aplicações Industriais. Castro. A.G., Covas J.A. & Diogo. A.C. (Eds)., Ciência e Técnica. Instituto Piaget.
- NIST. (2001). Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems.
- Paroline, G. (2016). Basics of Applied Rheology. Oregon State University: Anton Paar USA.
- Raymundo, A. (2001). Curso de formação de viscosimetria rotacional. ISEIT — Almada.
- Robinson, O., Ross-Murphy, S.B. & Morris, E.R. (1982). Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of galactomannan. *Carbohydrate Research*, 107, 17.
- Shiroma, P. H. (2012). Estudo do comportamento reológico de suspensão aquosas de bentonita e CMC: Influencia da concentração de NaCl. São Paulo.
- Sigma Aldrich (2018). (25 de Maio de 2018). 432407 - Polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene. Obtido de Sigma Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com>
- Silva, J.A.L. (1994). Rheological characterization of pectin and pectin-galactomannan dispersions and gels. Tese de Dissertação de Doutoramento, Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa, Porto, Portugal.
- Sousa, C. (2008) SPQ- Sistema Português da Qualidade. Cadernos Técnicos. CATIM.
- Thermo Fisher Scientific . (2015). Modular Rheometer Platform Discover the MARS Factor.
- Wein, O., Pěnkavová, V., & Havlica, J. (2015). End effects in rotational viscometry II. Pseudoplastic fluids at elevated Reynolds number. *Rheologica Acta*, 54(11-12), 903-914.

Anexos

ANEXO I- BOLETIM DE ANÁLISE DO BORATO DE SÓDIO

BOLETIM DE ANÁLISE BORATO DE SÓDIO

Lote: 001/096/7

Validade: 04/2020

Características	Unidades	Resultados
B ₂ O ₃	%	36,94
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	%	101,18
Fe	%	0,0008
Cl	%	0,0025
SO ₄	%	0,0061
Insolúveis	%	0,0250

Nota: Este boletim de análise foi emitido de acordo com o do nosso fornecedor, que possuímos em arquivo.

Directora Técnica
Dr^a Ligia de Sousa Teixeira



Vendelão, Lda
Rua Dr. Joaquim Maria Jorão, 120
0410-088 São João

Anexo II- Os requisitos de um material passível de ser utilizado como solvente

Os requisitos de um material passível de ser utilizado como solvente são:

- ✓ Solubilidade entre 7.7 a 9.4
- ✓ Temperatura de ignição igual ou superior a 250 °C
- ✓ Baixa taxa de evaporação de modo a evitar perdas e a diminuir o risco de volatilização e de efeitos indesejáveis para o trabalhador
- ✓ Pouco nefasto para o ambiente e saúde
- ✓ Custo acessível

Tabela 1 - Propriedades físicas dos materiais a utilizar como solvente

Material	Propriedades físicas relevantes			Limite explosão (%)		Pressão o Vapor 20°C (hPa)
	P. Ebulição (°C) (1013 hPa)	P. Inflamação (°C)	P. ignição (°C)	Inferior	Superior	
Ciclohexano	80.7	-18.0	245.00	1.3	8.4	129
Acetato de Etilo	77.0	-4.4	426.67	2.2	9	124
Benzeno	80.1	-11.1	497.78	1.2	7.8	100
Tricloroetileno	86.7	-	420.00	8.0	10.5	77.3

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos materiais a utilizar como solvente

Material	Fórmula	M molecular (g/mol)	Solubilidade	Viscosidade dinâmica (25°C) (mPa.s)
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84.16	8.18	0.894
Acetato de Etilo	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	9.10	1.177
Benzeno	C ₆ H ₆	78.11	9.15	0.604
Tricloroetileno	C ₂ HCl ₃	131.39	9.28	0.545

Tabela 3 - Proteção pessoal obrigatória para a manipulação do solvente

Material	Proteção individual			
	Ocular/facial	Luvas	Respiração	Outros
Ciclohexano	<i>Splash Goggles</i>	<i>Gloves</i>	<i>Vapor Respirator</i>	Health: 1 Fire Hazard: 3
Acetato de Etilo				Health: 1 Flammability: 3
Benzeno				Health: 2 Flammability: 3
Tricloroetileno				Health Hazard: 2 Fire Hazard: 1

Tabela 4 - Estimativa de custo de aquisição dos materiais de referência de hidrometria

Material	Volume da embalagem (ml)	Preço da embalagem (€)	Volume Necessário (ml)	Nº unidade necessárias	Custo Total (€)
Ciclohexano	1000	84,50	100	1	8,45
Acetato de Etilo	1000	121,00	100	1	12,10

Benzeno	-	-	100	1	-
Tricloroetileno	1000	80,50	100	1	8,05

Tabela 5 - Classificação das características de cada material de referência de acordo com as propriedades desejáveis.

Material	Segurança	Temperatura
Ciclohexano	+	--
Acetato de Etilo	+	-
Benzeno	-	-
Tricloroetileno	-	+

--
-
+

1 – não adequado
2 – pouco adequado
3 - adequado

++
+++

4 – muito adequado
5 – fortemente adequado